

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-023337  
 (43)Date of publication of application : 25.01.1990

(51)Int.Cl. G03C 7/34

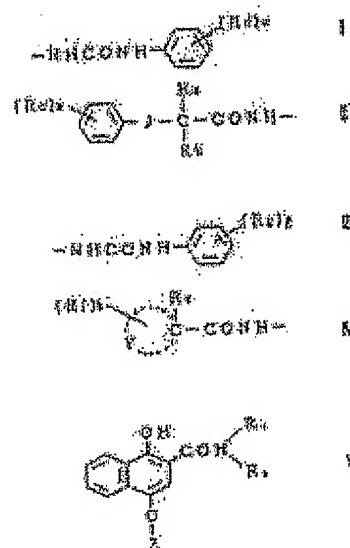
(21)Application number : 63-173433 (71)Applicant : KONICA CORP  
 (22)Date of filing : 12.07.1988 (72)Inventor : YAGI TOSHIHIKO  
 KIMURA TOSHIHIKO  
 SHINBA SATORU  
 MIZUKURA NOBORU  
 KIDA SHUJI

(54) SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL CONTAINING NOVEL COUPLER

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the graininess of the title material by incorporating one kind of a phenolic type cyan coupler having a specified group and one kind of a specified colorless cyan coupler in at least one layer of emulsion layers, respectively.

CONSTITUTION: One kind of the phenolic type cyan couplers selected from the group comprising the coupler having a group shown by formula I at 2-position and a group shown by formula II at 5-position of a benzene ring and the coupler having a group shown by formula III at 2-position and a group shown by formula IV at 5-position of the benzene ring, and one kind of the colorless cyan couplers shown by formula V are incorporated in at least one layer of the emulsions mounted on a supporting body, respectively. In formulas I-IV, Ra and Rb are each hydrogen atom, alkyl or aryl group, etc., Rc is hydrogen atom or a substituting group, Rd, Rf and Rg are each a substituting group, Re is hydrogen atom or alkyl group, (k) is 0-4, (m) is 1-5, (l) and (n) are each 0-5, Y is a nonmetal atomic group necessary for forming a 4-7 membered ring, J is oxygen or sulfur atom. And, in formula V, R4 is alkyl or aryl group, R5 is hydrogen atom or alkyl group, Z is



phenyl group. Thus, the graininess of the photosensitive material is improved.

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-23337

⑤Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 03 C 7/34識別記号 庁内整理番号  
7915-2H

④公開 平成2年(1990)1月25日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全41頁)

④発明の名称 新規なカプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料

②特 願 昭63-173433

②出 願 昭63(1988)7月12日

②発明者	八 木	敏 彦	東京都日野市さくら町1番地	ユニカ株式会社内
②発明者	木 村	寿 彦	東京都日野市さくら町1番地	ユニカ株式会社内
②発明者	榛 葉	悟	東京都日野市さくら町1番地	ユニカ株式会社内
②発明者	水 倉	登	東京都日野市さくら町1番地	ユニカ株式会社内
②発明者	木 田	修 二	東京都日野市さくら町1番地	ユニカ株式会社内
⑦出願人	ユニカ株式会社			東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
④代理人	弁理士 市之瀬 富夫			

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

新規なカプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料

## 2. 特許請求の範囲

支持体上の感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なく

とも1層が、2位に  $-\text{NHCONH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{Rd})_n$  基を有しかつ5位に  $(\text{Rc})_m-\text{C}_6\text{H}_4-\text{J}-\text{C}(\text{Ra})(\text{Rb})-\text{CONH}-$  基

を有するフェノール系シアンカプラー及び2位に

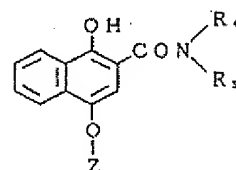
 $-\text{NHCONH}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{Rg})_l$  基を有しかつ5位に $(\text{Rf})_k-\text{C}(\text{Re})-\text{CONH}-$  基を有するフェノール

系シアンカプラーの少なくとも1方の少なくとも1種、及び下記一般式〔II〕で表わされる無色シアンカプラーの少なくとも1種を含有することを

特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

(上述の基中、Ra及びRbは水素原子、アルキル基、アリール基またはシクロアルキル基を、Rcは水素原子または置換基を、Rd、Rf及びRgは置換基を、Reは水素原子またはアルキル基を、kは0～4を、nは1～5を、l及びmは0～5を、Yは4～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を、Jは酸素原子または硫黄原子を表し、k、l、m及びnが2以上のとき、各Rc、Rd、Rf及びRgは同一でも異なってもよく、n個のRcのうち少なくとも1つのRcは、アリールスルホニルアミノ基またはアリールアミノスルホニル基であり、lまたはnが1～5であって、上記ウレイド基に対してp-位にRdまたはRgが存在するときは、該RdまたはRgはハロゲン原子、アルキルスルホニル基またはトリフルオロメチル基である。)

一般式〔II〕



[式中、 $R_4$  はアルキル又はアリール基を表し、 $R_5$  は水素原子又はアルキル基を表す。 $R_4$  と  $R_5$  の炭素原子数の総和は10以上である。

$Z$  はフェニル基を表す。]

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関するものであり、更に詳しくは粒状性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

#### [従来技術]

一般にハロゲン化銀カラー写真感光材料(以下、感光材料という)は、支持体上にシアンカブラーを含む赤感光性ハロゲン化銀乳剤層、マゼンタ発色カブラーを含む緑感光性ハロゲン化銀乳剤層及び黄色発色カブラーを含む青感光性ハロゲン化銀乳剤層を有し、その他必要に応じてハレーション防止層、中間層、フィルター層、保護層等を有する。

最近の感光材料においては、一方ではユーザーの画質に対する要求が高まり、他方ではスモール

少するという欠点を生ずる。

また、特公昭49-15495号公報及び特開昭53-7230号公報には、高感度ハロゲン化銀乳剤層と低感度ハロゲン化銀乳剤層の間に発色濃度の低い中感度ハロゲン化銀乳剤層、及びD1'R化合物を含有する中感度ハロゲン化銀乳剤層を設ける方法が記載されている。

しかしながら、この方法は膜厚が厚くなりAg量も必然的に増えてしまう結果、鮮鋭性が劣化しまた脱銀性も悪くなり、更にはコストも高くなるという欠点がある。

さらに特開昭57-155536号公報には実質的に同スベクトル領域に感光性を有する高感度ハロゲン化銀乳剤層と低感度ハロゲン化銀乳剤層との間に色素画像形成カブラーを含む非感光性中間層を設けることにより、高感度かつ粒状性にも優れた感光材料が得られることが述べられている。

しかしながら、この方法も膜厚が厚くなるために鮮鋭性の劣化は避けられない。

以上のように粒状性向上のために様々な努力が

フォーマット化の進展が見られる。このため、従来にも増して高画質な画像が望まれるわけであり、そのためにこれまで多くの努力がなされている。

粒状性の向上のためには、例えばドイツ特許第1,121,470号ならびに英国特許第923,045号各明細書には、実質的に同じ色相に発色する色素画像形成カブラーを含む高感度ハロゲン化銀乳剤層と低感度ハロゲン化銀乳剤層とに分離して重層設けし、更に上記高感度ハロゲン化銀乳剤層の最大発色濃度を低く調節することによって粒状性を劣化することなく感度を上昇せしめ得ることが述べられている。

しかしながら、上記による方法では露光された高感度ハロゲン化銀乳剤層における粗大なハロゲン化銀粒子の現像によって生成したパラフェニレンジアミン系カラー現像主薬の酸化物が、上記高感度ハロゲン化銀乳剤層内に留まらず隣接しているカブラー密度のより高い低感度ハロゲン化銀乳剤層にまで拡散移行し、そこで粒状の目立つ色素塊を形成するので結果的に粒状性の改良効果が減

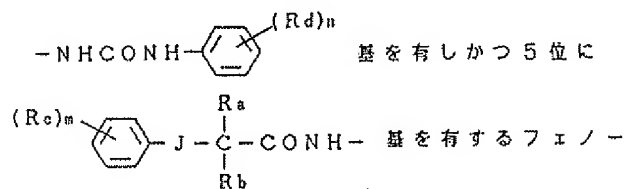
なされているが、まだまだ不十分なのが現状である。

#### [発明の目的]

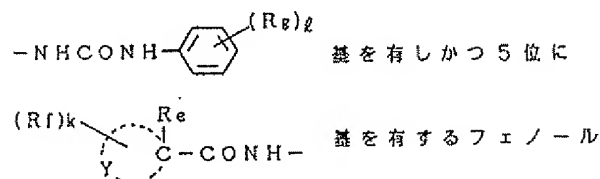
本発明の目的は粒状性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

#### [発明の構成]

本発明の上記目的は、支持体上の感光性ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が、2位に



ル系シアンカブラー及び2位に、



系シアンカブラーの少なくとも1方の少なくとも

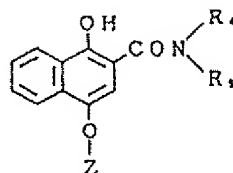
1種、及び下記一般式〔Ⅱ〕で表わされる無色シアнкаプラーの少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料を提供することにより達成された。

(上述の基中、R<sub>a</sub>及びR<sub>b</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基またはシクロアルキル基を、R<sub>c</sub>は水素原子または置換基を、R<sub>d</sub>、R<sub>f</sub>及びR<sub>g</sub>は置換基を、R<sub>e</sub>は水素原子またはアルキル基を、kは0～4を、mは1～5を、l及びnは0～5を、Yは4～7員環を形成するのに必要な非金属原子群を、Jは酸素原子または硫黄原子を表し、k、l、m及びnが2以上のとき、各R<sub>c</sub>、R<sub>d</sub>、R<sub>f</sub>及びR<sub>g</sub>は同一でも異なってもよく、m個のR<sub>c</sub>のうち少なくとも1つのR<sub>c</sub>は、アリールスルホニルアミノ基またはアリールアミノスルホニル基であり、lまたはnが1～5であって、上記ウレイド基に対してp-位にR<sub>d</sub>またはR<sub>g</sub>が存在するときは、該R<sub>d</sub>またはR<sub>g</sub>はハロゲン原子、アルキルスルホニル基またはトリフルオロメチル基である。)

基は、置換基を有するものを含み、置換基としては例えばヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、アリール基(例えばトリル基等)、アルコキシカルボニル基(例えばヘキサデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えばトリルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基)、アルキルスルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基等)、アシルアミノ基(例えばアセトアミド基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、ベンジルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基等)、スルホニル基(メタンスルホニル基等)等が挙げられる。

R<sub>a</sub>及びR<sub>b</sub>で表されるアリール基は、例えばフェニル基、ナフチル基等であり、好ましくはフェニル基である。R<sub>a</sub>及びR<sub>b</sub>で表されるアリール基は、置換基を有するものを含み、置換基としては、例えばハロゲン原子(例えば塩素、臭素等)、ヒドロキシ基、ニトロ、シアノ、カルボキシ基、アルキル基(例えば、メチル、エチル、

一般式〔Ⅱ〕



[式中、R<sub>4</sub>はアルキル又はアリール基を表し、R<sub>5</sub>は水素原子又はアルキル基を表す。R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>の炭素原子数の総和は10以上である。

Zはフェニル基を表す。]

本発明は特定のシアнкаプラーの組合せでシアンの粒状性を改良するものであるが、これはそれぞれ単独のカプラーの性能からは予測し得ないものである。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>及びR<sub>e</sub>で表されるアルキル基としては例えばメチル、プロピル、t-アミル、オクチル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、1-メチル-ヘプタデシル等の直鎖又は分岐のものが挙げられ、好ましくは炭素数1～20のものである。R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>及びR<sub>e</sub>で表されるアルキル

t-ブチル、t-アミル、ドデシル、オクタデシル等の直鎖又は分岐のアルキル基)、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシ基(例えばメトキシ、ブトキシ、ドデシルオキシ等の各基)、アルキルカルボニルアミノ基(例えばウンデシルカルボニルアミノ基等)、アリールカルボニルアミノ基(例えばベンゾイルアミノ基等)、アルキルスルホンアミド基(例えばドデシルスルホンアミド基等)、アリールスルホンアミド基(例えばベンゼンスルホンアミド基等)、アルキルアミノスルホンアミド基(例えばジメチルアミノスルホンアミド基等)、アリールアミノスルホンアミド基(例えばアニリノスルホンアミド基等)、アルキルカルバモイル基(例えばヘキサデシルカルバモイル基等)、アリールカルバモイル基(例えばフェニルカルバモイル基等)、スルホニル基(例えばメチルスルホニル基等)、アリールアミノスルホニル基(例えば5-ヒドロキシベンゼンスルホンアミド基、4-ヒドロキシベンゼンスルホンアミド基等)、アルキルアミノスルホニル基(例え

ばブチルアミノスルホニル基等)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基等)、アリアルオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基等)、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイルオキシ基(例えばオクチルカルバモイルオキシ基)等が挙げられる。

Ra及びRbで表されるシクロアルキル基としては、炭素数3~8個のシクロアルキル基(例えばシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)が好ましく、該シクロアルキル基は置換基を有するものを含む。

Ra及びRbで表される置換基としては、アルキル基が好ましい。

Rcで表される置換基としては、前記Ra及びRbで表されるアリアル基の置換基として例示したものが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルスルホンアミド基、アリアルスルホニルアミノ基、アリアルアミノスルホニル基である。

たものが挙げられる。


Yで表される4~7員環を形成するのに必要な非金属原子群としては、炭素原子、酸素原子、窒素原子および硫黄原子が好ましいものとして挙げられ、形成される炭素環または複素環は単環または2~3環の縮環を形成していてもよい。

炭素環としてはシクロアルカン、シクロアルケン、有橋炭化水素(例えばシクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロヘキセン環、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン環等)等が挙げられ、複素環としては(例えばラクトン環、ピロリドン環、ピロリジン環、1, 4-エポキシシクロヘキセン環等)が挙げられる。好ましくはシクロヘキサン環またはブチロラクトン環である。

本発明において、好ましいシアンカブラーは下記一般式[I-1]または[I-2]で示されるものである。

以下

該アリアルスルホニルアミノ基及びアリアルアミノスルホニル基としては、置換基を有するものが好ましく、特にヒドロキシル基及び/又はカルボキシル基を置換基として有するものが好ましい。

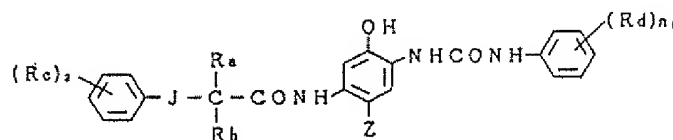
(Rc)<sub>n</sub>  としては、アリアルスルホニルア

ミノ基及びアリアルアミノスルホニル基の少なくとも1つ、特にアリアルスルホニルアミノ基並びにハロゲン原子、アルキル基、シアノ基、アルキルオキシカルボニル基及びアルキルスルホンアミド基の少なくとも1つを置換基として有するフェニル基が好ましい。

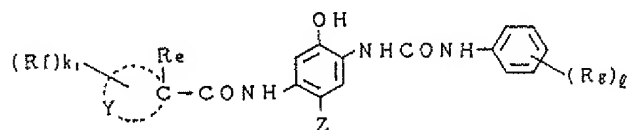
Rd及びRgとして表される置換基としては、前記Ra及びRbで表されるアリアル基の置換基として例示したものが挙げられ、好ましくはハロゲン原子、アルキルスルホニル基、シアノ基、トリフルオロメチル基が挙げられる。

Rfとして表される置換基としては前記Ra及びRbで表されるアリアル基の置換基として例示し

一般式[I-1]



一般式[I-2]



式中、Ra、Rb、Rc、Rd、Re、Rf、Rg及びYは前述のものと同様であり、同種のもので例示される。l<sub>1</sub>及びn<sub>1</sub>は0~2、k<sub>1</sub>は1~3であり、2つのRc、l<sub>1</sub>が2のときの2つのRg、n<sub>1</sub>が2のときの2つのRd及びk<sub>1</sub>が2~3のときの各Rfは同一でも異なってもよく、少なくとも1つのRcは、アリアルスルホニルアミノ基またはアリアルアミノスルホニル基であり、RdまたはRgがウレイド基に対してp-位に存在するときは、ハロゲン原子、アルキ

ルスルホニル基またはトリフロオロメチル基である。

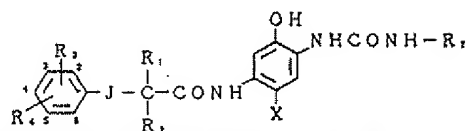
Zは、水素原子または発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱しうる基を表す。









Zの具体例としては、水素原子、ハロゲン原子（例えば弗素、塩素、臭素原子等）、アミノ基（例えばアミノ、アシルアミノ、ジアシルアミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ基等）、アゾ基、アリールオキシ基（例えばp-メトキシフェノキシ、p-ブタンスルホンアミドフェノキシ、p-カルボキシフェノキシ基等）、アルコキシ基（例えばメトキシ、2-メトキシエトキシ基等）、アリールチオ基（例えばフェニルチオ、p-カルボキシフェニルチオ基等）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ、2-ヒドロキシエチルチオ基等）、複素環チオ基（例えば1-エチルテトラゾール-5-チオイル、2-ピリジルチオ基等）、複素環基（例えばピラゾリル、1-イミダゾリル、2,5-ピラゾリンジオン-1-イル基等）、カルボキシ基、スルホ基、アルコキシカルボニル基、
















アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。



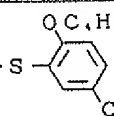











次に前記のシアンカブラーの具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

以下余

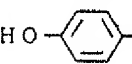
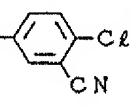
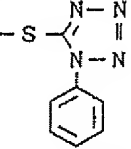
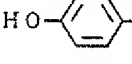
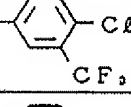
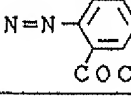
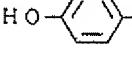
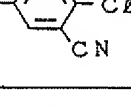
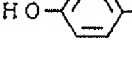
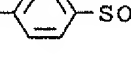





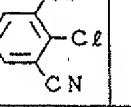

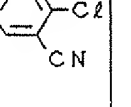
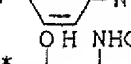
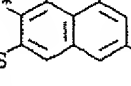
カブラー	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	J	R <sub>3</sub> (置換位置)	R <sub>4</sub> (置換位置)	R <sub>5</sub>	X
I-1	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	H	O	-Cl (2)	HO-  -SO <sub>2</sub> NH-(5)		H
I-2	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	H	O	-Cl (2)	HO-  -SO <sub>2</sub> NH-(5)		H
I-3	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	H	O	-CN (2)	HO-  -SO <sub>2</sub> NH-(5)		H
I-4	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	H	O	H	 -SO <sub>2</sub> NH-(5)		Cl

カブラー	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	J	R <sub>3</sub> (置換位置)	R <sub>4</sub> (置換位置)	R <sub>5</sub>	X
I-5	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	H	O	-CN(2)	HO-  -SO <sub>2</sub> NH-(4)	 -SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-O-  -OCH <sub>3</sub>
I-6	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	H	O	-CN(2)	HO-  -SO <sub>2</sub> NH-(5)	 -Cl CN	-OCH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>
I-7	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -	H	O	-Cl(2)	HO-  -SO <sub>2</sub> NH-(5)	 -Cl CN	-O-  -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (t)
I-8	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -	H	O	-Cl(4)	HO-  -SO <sub>2</sub> NH-(5)	 -SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
I-9	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -	H	O	-Cl(2)	 -SO <sub>2</sub> NH-(4) HO	 -Cl CN	-O-  -NHCOCH <sub>3</sub> * *CH <sub>2</sub> COOH
I-10	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -	H	S	H	HO-  -SO <sub>2</sub> NH-(5)	 -Cl CN	-SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH

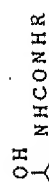
カブラー	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	J	R <sub>3</sub> (置換位置)	R <sub>4</sub> (置換位置)	R <sub>5</sub>	X
I-11	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -	H	O	-CN(2)	HO-  -SO <sub>2</sub> NH-(5)	 -SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	 -OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -S C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (t)
I-12	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -	H	O	-COOCH <sub>3</sub> (2)	HO-  -SO <sub>2</sub> NH-(5)	 -Cl CN	H
I-13	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -	H	O	-NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> (2)	HO-  -SO <sub>2</sub> NH-(5)	 -CF <sub>3</sub>	
I-14	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -	H	O	-Cl(2)	HO-  -SO <sub>2</sub> NH-(5)	 -SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
I-15		H	O	H	HO-  -SO <sub>2</sub> NH-(5)	 -Cl CN	-O-  -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> (t)



カブラー	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	J	R <sub>3</sub> (置換位置)	R <sub>4</sub> (置換位置)	R <sub>7</sub>	X
I-16	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	H	O	H	HO-  -SO <sub>2</sub> NH-(5)		-S- 
I-17	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	O	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (t) (2)	HO-  -SO <sub>2</sub> NH-(5)		-N=N- 
I-18	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	H	S	-Cl (2)	HO-  -SO <sub>2</sub> NH-(5)		-OCH <sub>2</sub> CONH* *CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH
I-19	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	H	O	-Cl (2)	HO-  -SO <sub>2</sub> NH-(5)		-O-  * 

カブラー	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	J	R <sub>3</sub> (置換位置)	R <sub>4</sub> (置換位置)	R <sub>7</sub>	X
I-20	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	H	O	H	HO-  -SO <sub>2</sub> NH-(5)		H
I-21	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -	H	O	-CN (2)	HO-  -SO <sub>2</sub> NH-(5)		-O-  OH NHCOCH <sub>3</sub> * 

以下余白

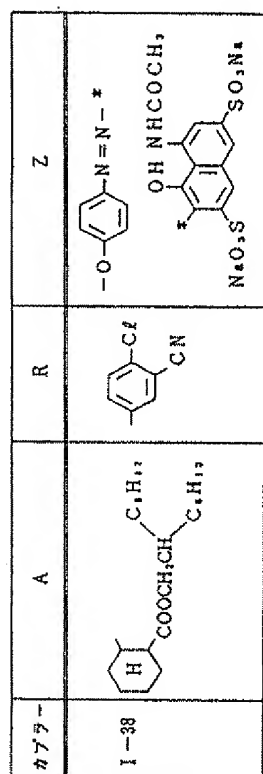


例	A	R	Z
I-22			H
I-23			H
I-24			Cl
I-25			H

例	A	R	Z
I-26			
I-27			
I-28			
I-29			

例	A	R	Z
I-30			
I-31			
I-32			
I-33			

例	A	R	Z
I-34			
I-35			
I-36			
I-37			



以下各記

これらのフェノール系シアンカブラーは、例えば昭和63年7月4日提出の本出願人による特許願(3)「発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料、発明者 水倉 登(他2名)」及び昭和63年7月11日提出の本出願人による特許願「発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料、発明者 水倉 登(他2名)」に添付した明細書の記載に基づいて合成することができる。

前記一般式〔Ⅱ〕で表わされる無色シアンカブラーとはカブラー自体が無色であるものをいう。

前記一般式〔Ⅱ〕において、 $R_4$  はアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、オクチル基、ドデシル基等)、又はアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基等)を表わし、上記 $R_4$ で表わされる基は置換基を有するものを含み、好ましい置換基としては下記の基を挙げることができる。

即ち、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素等の原子)、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、

プロピル基、iso-プロピル基、ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、iso-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、iso-ドデシル基、セチル基等)、シアノアルキル基(例えばシアノメチル基等)、フッ化アルキル基(例えばトリフルオロメチル基、オクタフルオロブチル基等)、アリール基(例えばフェニル基、ナフチル基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、iso-プロピルオキシ基、ブトキシ基、iso-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、iso-ペンチルオキシ基、tert-ペンチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基、トリルオキシ基等)、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基(例えばエトキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基等)、

アルキルアシルオキシ基(例えばアセチルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基等)、アリールアシルオキシ基(例えばベンゾイルオキシ基等)、アルキルアミノ基(例えばエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエタノールアミノ基、ドデシルアミノ基、ヘキサデシルアミノ基等)、アリールアミノ基(例えばアニリノ基、ナフチルアミノ基等)、アルキルカルバモイル基(例えばエチルカルバモイル基、カルボキシエチルカルバモイル基、ドデシルカルバモイル基等)、アリールカルバモイル基(例えばフェニルカルバモイル基等)、アシルアミノ基(例えばメタンアミド基、ドデカンアミド基、ヘキサデカンアミド基、ペンツアミド基等)、アシル基(例えばベンゾイル基、ペンタフルオロベンゾイル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基等)、アルキルチオ基(例えばメチルチオ基、プロピルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、アルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基、エチルスルホニル基、オクチルスルホニル基、デシルスルホ

ニル基、ドデシルスルホニル基等)、アルキルスルファモイル基(例えばエチルスルファモイル基、ベンチルスルファモイル基、ドデシルスルファモイル基、N-メチルスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基等)、アルキルスルホンアミド基(例えばメチルスルホンアミド基、エチルスルホンアミド基、ドデシルスルホンアミド基、p-ドデシルフェニルスルホンアミド基等)、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基等)等を挙げることができる。

R<sub>4</sub>の好ましくはアルキル基であり、更に好ましくはフェノキシ基で置換されたアルキル基である。R<sub>5</sub>は水素原子又はアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、オクチル基、ドデシル基等)を表わし、R<sub>5</sub>で表わされるアルキル基は置換基を有するものを含み、好ましい置換基としては前記したR<sub>4</sub>の置換基が挙げられる。R<sub>5</sub>の好ましくは水素原子である。但し、上記R<sub>4</sub>とR<sub>5</sub>の置換基を含めた炭素原子数の総和は10以上である。

クチルスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基、フェニルスルファモイル基等)、アルキルウレイド基(例えばメチルウレイド基、エチルウレイド基等)、アリールウレイド基(例えばフェニルウレイド基、ナフチルウレイド基等)、アルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、ドデシル基等)、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、アミノ基(例えばメチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、オクチルアミノ基、ドデシルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、アニリノ基、アセチルアミノ基等)、アルコキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、又はアリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基等)、アリールスルホニル基(例えばフェニルスルホニル基

Zはフェニル基を表わし、Zで表されるフェニル基は下記に示すような置換基を有するものを含む。

即ち、ハロゲン原子(例えば塩素原子等)、ニトロ基、アシルアミノ基(例えばメタンアミド基、エタンアミド基、プロパンアミド基、ブタンアミド基、ヘキサンアミド基、オクタンアミド基、ドデカンアミド基、ペンツアミド基等)、アルキルスルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基、エタンスルホンアミド基、プロパンスルホンアミド基、ヘキサンスルホンアミド基、オクタンスルホンアミド基、ドデカンスルホンアミド基等)、アリールスルホンアミド基(例えばベンゼンスルホンアミド基、ナフタレンスルホンアミド基等)、カルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ドデシルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等)、スルファモイル基(例えばN-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N-ブチルスルファモイル基、N-オ

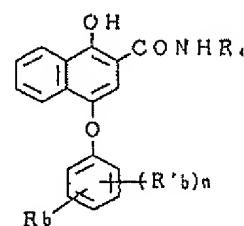
等)、ホルミル基である。

本発明においてはZで表されるフェニル基が少なくとも1個のアシルアミノ基、アルキルスルホンアミド基、もしくはアリールスルホンアミド基で置換されている場合が好ましく、更に上記に挙げた各基が少なくとも1個のカルボキシル基で置換されている場合が特に好ましい。

本発明の一般式[II]で表されるナフトール系シアンカブラーの好ましい態様は下記一般式

[IIa]で表される。

一般式[IIa]



式中、R<sub>4</sub>は置換(好ましくはフェノキシ基で置換されている)、未置換の炭素原子数10以上のアルキル基を表わし、R<sub>b</sub>はアシルアミノ基、

アルキルスルホンアミド基又はアリールスルホンアミド基を表わし、 $R' b$  は  $R b$  と同じ基又は下記に示す基を表わす。

即ち、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、iso-プロピル基、ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、iso-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、iso-ドデシル基、セチル基等）、シアノアルキル基（例えばシアノメチル基等）、フッ化アルキル基（例えばトリフルオロメチル基、オクタフルオロブチル基等）、アリール基（例えばフェニル基、ナフチル基等）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、iso-プロピルオキシ基、ブトキシ基、iso-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、iso-ペンチルオキシ基、

ゾイル基、ペンタフルオロベンゾイル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基等）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ基、プロピルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等）、アルキルスルホニル基（例えばメチルスルホニル基、エチルスルホニル基、オクチルスルホニル基、デシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等）、アルキルスルファモイル基（例えばエチルスルファモイル基、ペンチルスルファモイル基、ドデシルスルファモイル基、N-メチルスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基等）、アルキルスルホンアミド基（例えばメチルスルホンアミド基、エチルスルホンアミド基、ドデシルスルホンアミド基、p-ドデシルフェニルスルホンアミド基等）、アリールスルホニル基（例えばフェニルスルホニル基等）等を挙げることができる。

$n$  は 0 ~ 4 の整数を表し、 $n$  が 2 ~ 4 の整数のとき、 $R' b$  は同じでも異なってもよい。

$R a$ 、 $R b$ 、 $R' b$  のうち少なくとも 1 個の基が少なくとも 1 個のカルボキシル基を含有してい

tert-ペンチルオキシ基、ドデシルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基、トリルオキシ基等）、カルボキシル基、アルキルオキシカルボニル基（例えばエトキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル基等）、アルキルアシルオキシ基（例えばアセチルオキシ基、シクロヘキシルカルボニルオキシ基等）、アリールアシルオキシ基（例えばベンゾイルオキシ基等）、アルキルアミノ基（例えばエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエタノールアミノ基、ドデシルアミノ基、ヘキサデシルアミノ基等）、アリールアミノ基（例えばアニリノ基、ナフチルアミノ基等）、アルキルカルバモイル基（例えばエチルカルバモイル基、カルボキシエチルカルバモイル基、ドデシルカルバモイル基等）、アリールカルバモイル基（例えばフェニルカルバモイル基等）、アシルアミノ基（例えばメタンアミド基、ドデカンアミド基、ヘキサデカンアミド基、ペンツアミド基等）、アシル基（例えばベン

ることが好ましく、更に好ましくは  $R b$  が少なくとも 1 個のカルボキシル基を含有している場合である。

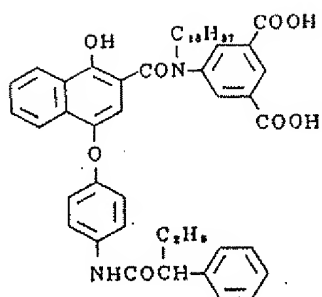
一般式 [ II ] で示されるシアンカブラーは特開昭 62-5239 号等に記載されている方法で合成することが出来る。

以下に前記一般式 [ II ] で表されるシアンカブラーの具体的化合物を例示するが、本発明はこれに限定されるものではない。

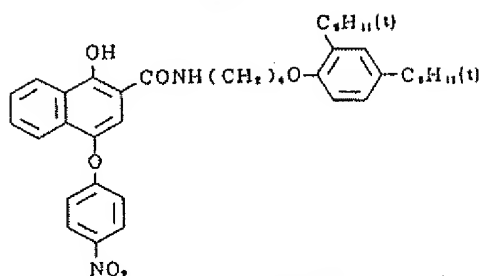
以下 余



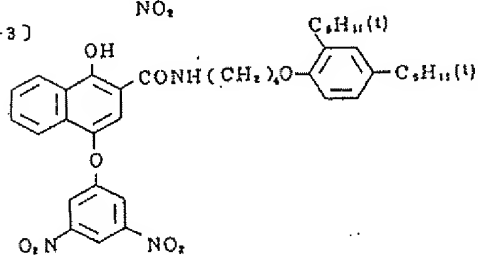
(II-1)



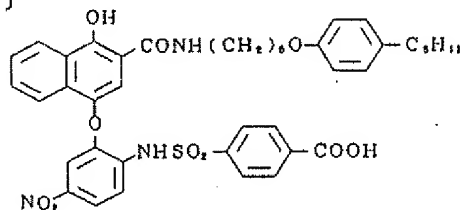
(II-2)



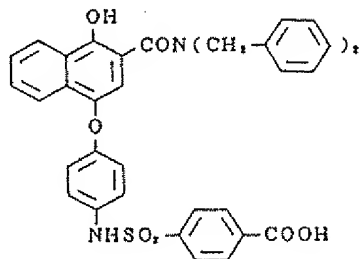
(II-3)



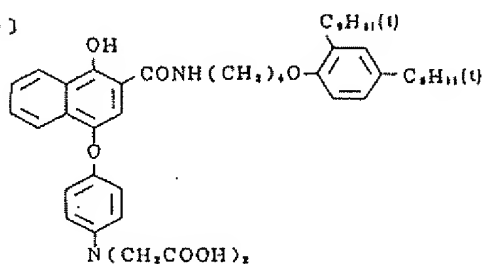
(II-7)



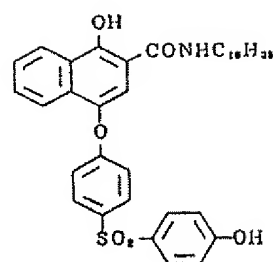
(II-8)



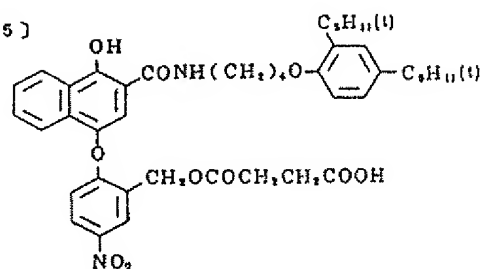
(II-9)



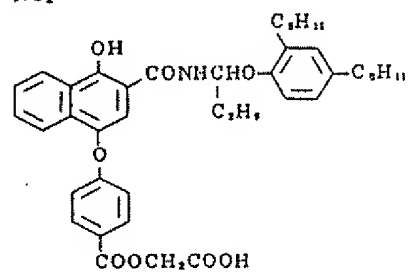
(II-4)



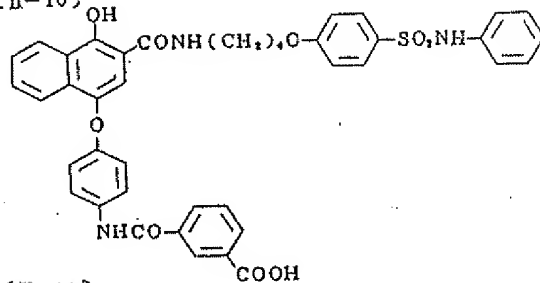
(II-5)



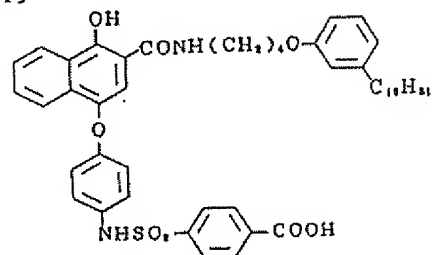
(II-6)



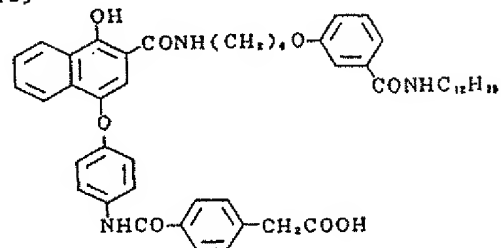
(II-10)



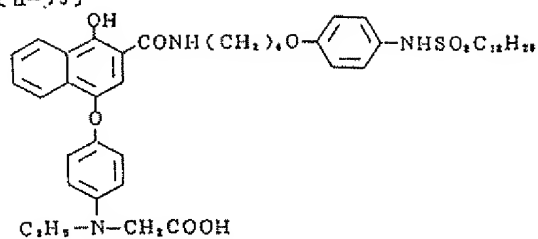
(II-11)



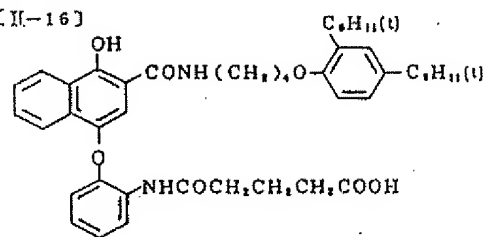
(II-12)



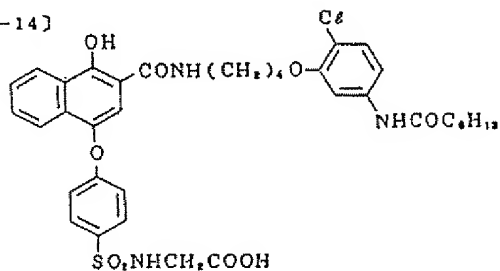
(II-13)



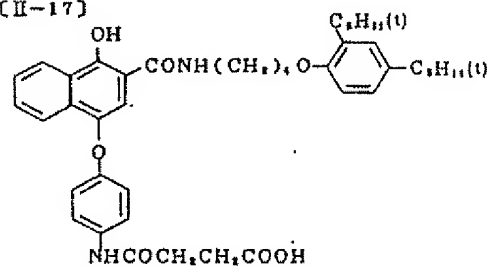
(II-16)



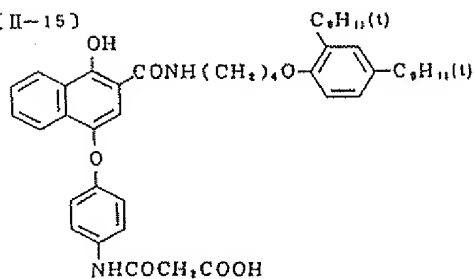
(II-14)



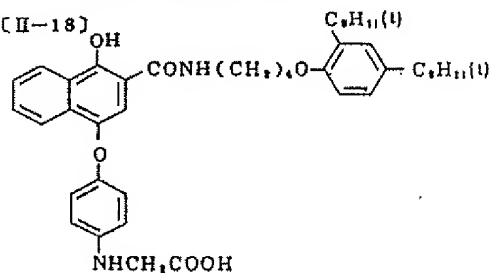
(II-17)



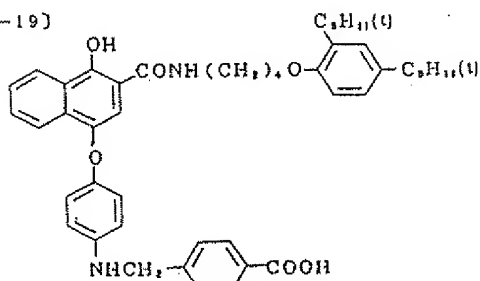
(II-15)



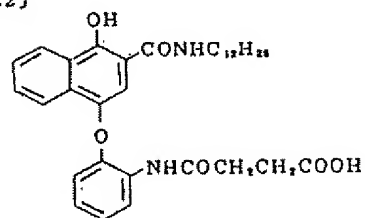
(II-18)



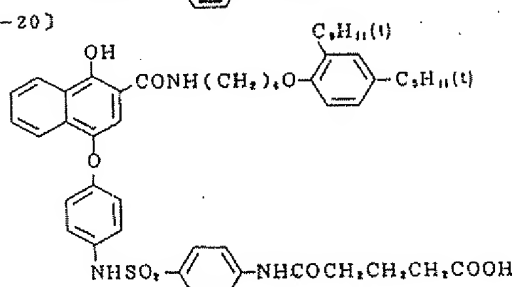
(II-19)



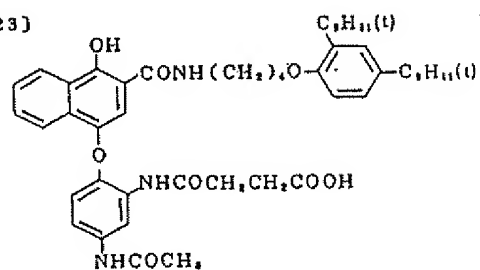
(II-22)



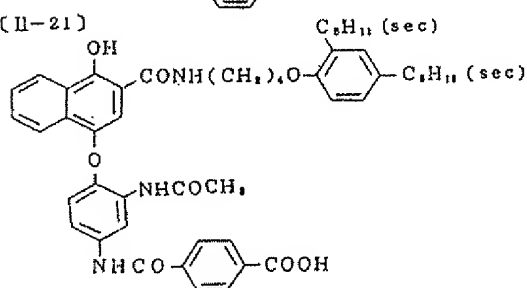
(II-20)



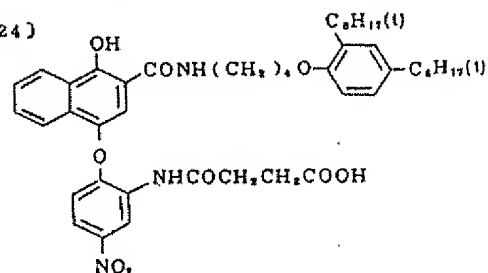
(II-23)



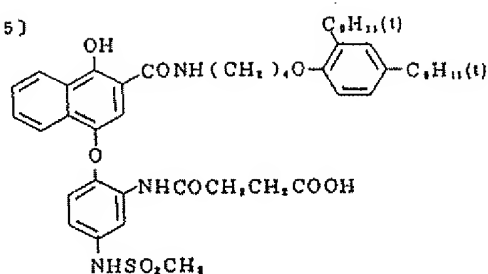
(II-21)



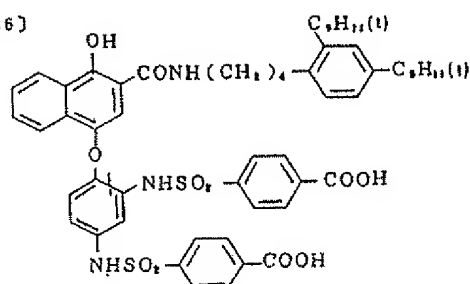
(II-24)



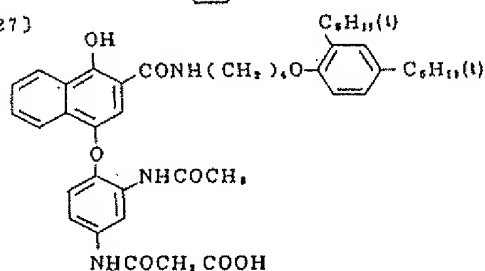
〔II-25〕



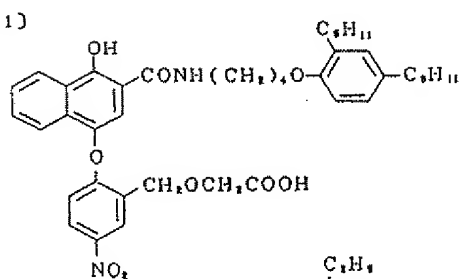
〔II-26〕



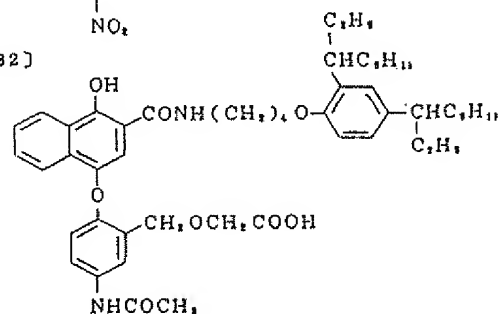
〔II-27〕



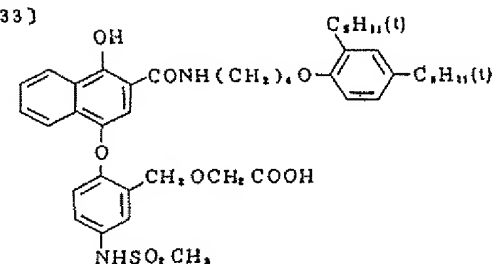
〔II-31〕



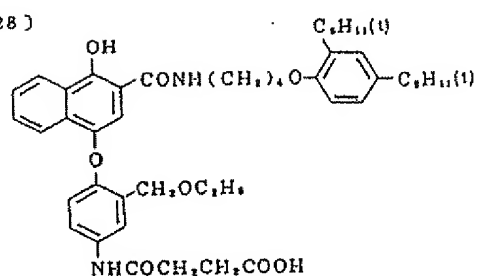
〔II-32〕



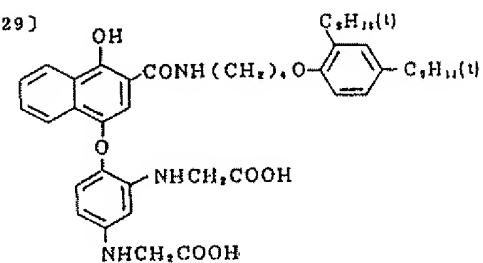
〔II-33〕



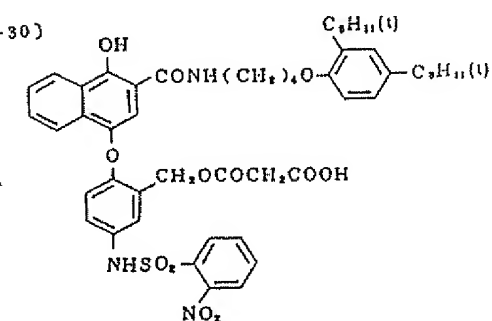
〔II-28〕



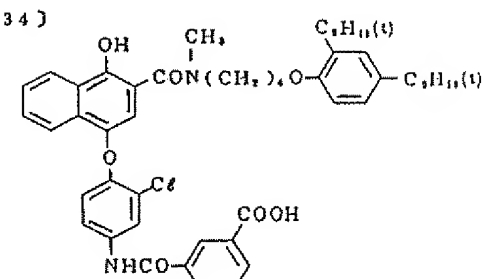
〔II-29〕



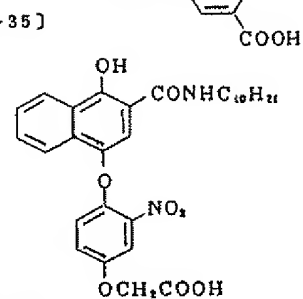
〔II-30〕



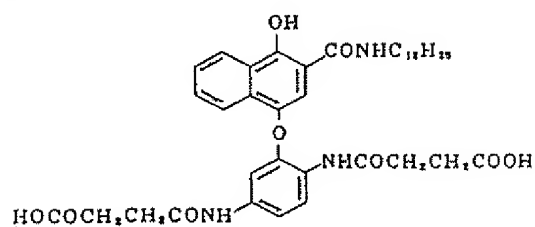
〔II-34〕



〔II-35〕

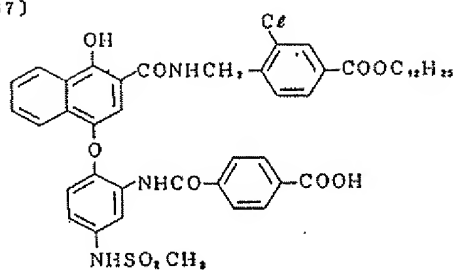


〔II-36〕

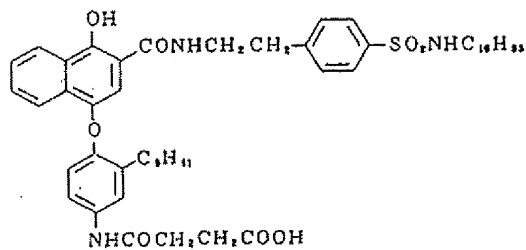




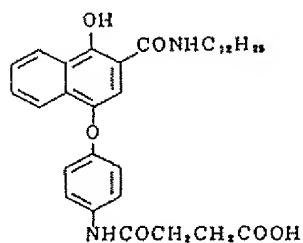
(II-37)



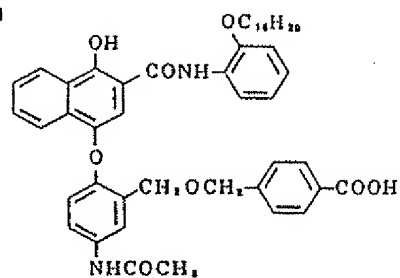
(II-38)



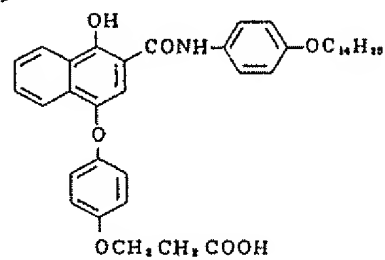
(II-39)



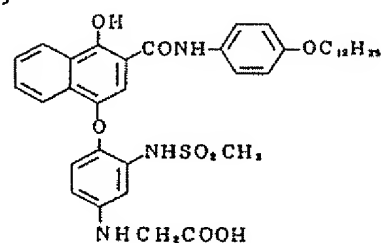
(II-40)



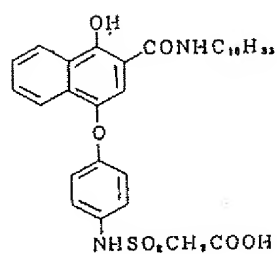
(II-41)



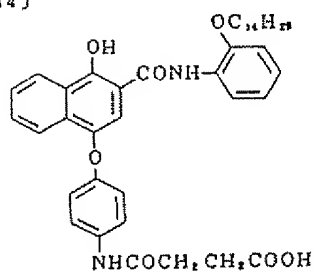
(II-42)



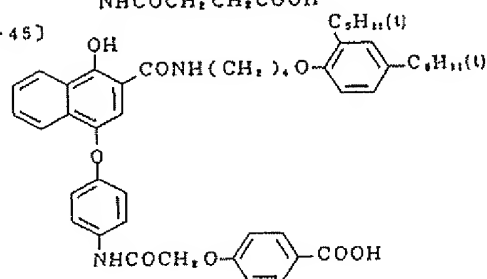
(II-43)



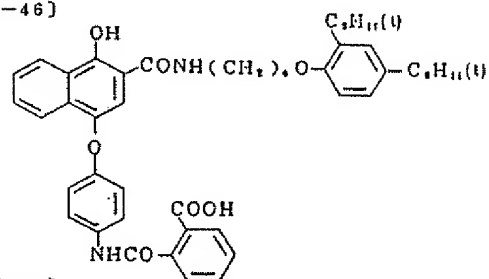
(II-44)



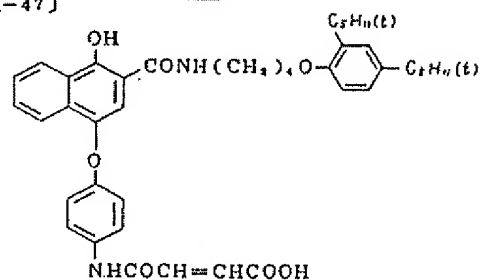
(II-45)



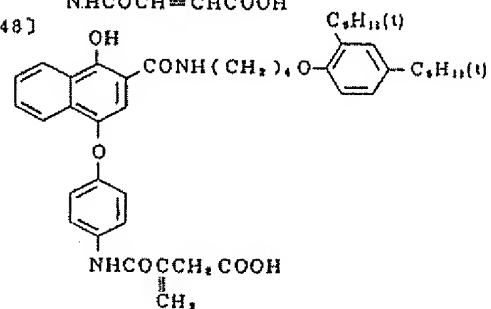
(II-46)



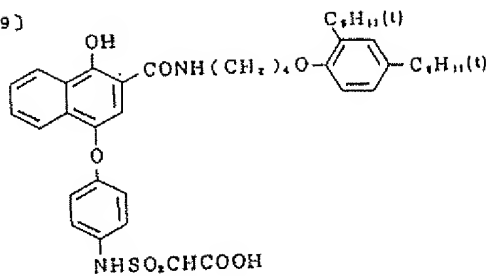
(II-47)



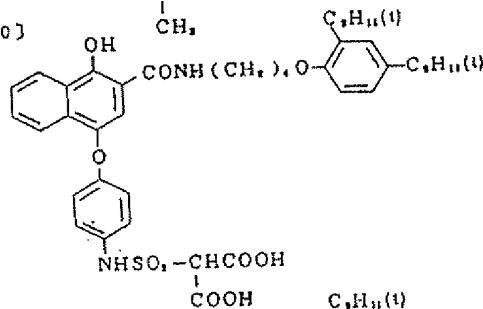
(II-48)



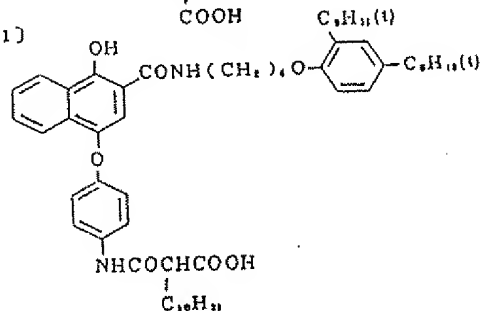
(II-49)



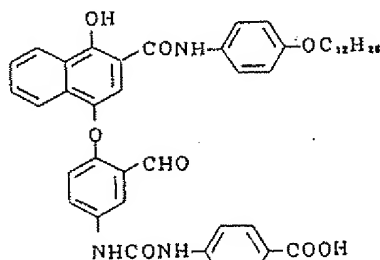
(II-50)



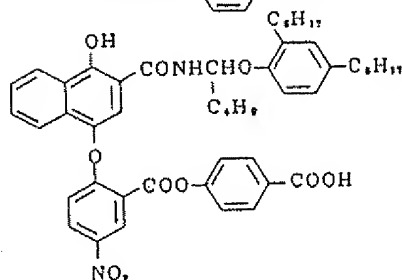
(II-51)



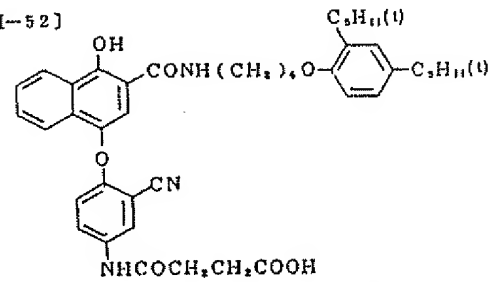
(II-55)



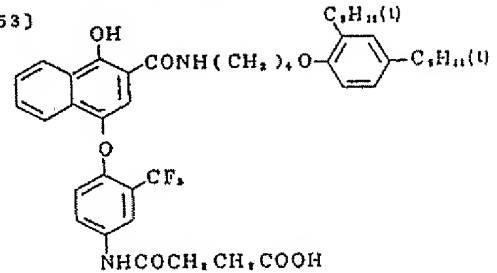
(II-56)



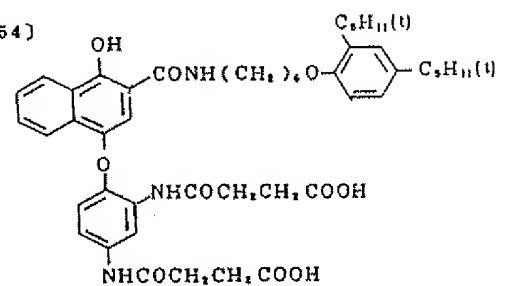
(II-52)



(II-53)



(II-54)



本発明において、前記本発明に係るフェノール系シアンカブラー及び一般式〔II〕で表わされるナフトール系シアンカブラーをハロゲン化銀乳剤中に含有せしめるためには、従来公知の方法、例えば公知のジブチルフタレート、トリクレジルホスフェート、ジノニルフェノール等の如き高沸点溶媒と酢酸ブチル、プロピオン酸等の如き低沸点溶媒との混合液に本発明に係るカブラーをそれぞれ単独で、あるいは併用して溶解せしめた後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次いで高速度回転ミキサーまたはコロイドミルもしくは超音波分散機を用いて乳化分散させた後、乳剤中に直接添加するか、または上記乳化分散液をセツトした後、細断し、水洗した後、これを乳剤に添加してもよい。

以下余白

前記本発明に係るフェノール系シアンカブラーの含有量は通常ハロゲン化銀1モル当たり  $1.0 \times 10^{-3}$  モル～1.0モル、好ましくは  $5.0 \times 10^{-3}$  モル～ $8.0 \times 10^{-1}$  モルの範囲であり、上記フェノール系シアンカブラーは単独で使用しても、2

種以上を併用してもかまわない。

前記一般式〔Ⅱ〕で表わされるシアンカブラーの含有量は通常ハロゲン化銀1モル当り  $1.0 \times 10^{-5}$  モル～1.0モル、好ましくは  $1.0 \times 10^{-4}$  モル～ $8.0 \times 10^{-1}$  モルの範囲である。一般式〔Ⅱ〕で表わされるシアンカブラーは単独で使用しても、2種以上を併用してもかまわない。

前記本発明に係るフェノール系シアンカブラーと一般式〔Ⅱ〕で表わされるシアンカブラーの比率は、5/95乃至99.5/0.5が好ましく、更に好ましくは15/85乃至99/1で使用される。

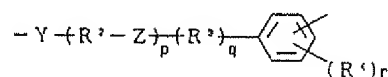
本発明においては、前記本発明に係るフェノール系シアンカブラーと一般式〔Ⅱ〕で表わされるシアンカブラーは、通常赤感光性ハロゲン化銀乳剤層に含有させるが、必要に応じて他の感色性層、および／または非感光性親水性コロイド層に含有させても良い。又、赤感光性ハロゲン化銀乳剤層が2層以上から成る場合、その少なくとも一層に含有させれば、本発明の効果は得られる。

本発明のフェノール系及びナフトール系のシア

ンカブラーは、フェノール型カブラーならびにナフトール型カブラー残基であり、特に好ましくはナフトール型カブラー残基である。

Jで表わされる2箇の連結基として好ましいものは次の一般式〔B〕で表わすことができる。

一般式〔B〕



式中、Yは  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-$  又は

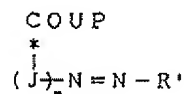
$-O-\overset{\text{O}}{\parallel}{C}-O-$  を表わす。R<sup>2</sup> は炭素原子数1～4のアルキレン基、またはアリーレン基を表わし、R<sup>3</sup> は炭素原子数1～4のアルキレン基を表わし、R<sup>2</sup> および R<sup>3</sup> のそれぞれで表わされるアルキレン基は、アルキル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基又はスルホ基により置換されていてもよい。

Zは、 $\begin{matrix} R^5 \\ | \\ -C- \\ | \\ R^6 \end{matrix}$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、

ンカブラーは他のシアンカブラーと併用してもよい。即ち本発明のシアンカブラーが含有されている赤感光性ハロゲン化銀乳剤層には本発明以外のシアンカブラー及び／又はカラードシアンカブラーを含有させても良い。本発明外のシアンカブラー及び／又はカラードシアンカブラーの含有量は該乳剤層の全シアンカブラー量の90モル%未満であることが好ましく、更に好ましくは70モル%未満である。

本発明に係るシアンカブラーは下記一般式〔A〕で表される化合物とともに用いることができる。

一般式〔A〕



式中、COUPはシアンカブラー残基を表わし、\*はシアンカブラーのカップリング部位を表わし、Jは2箇の連結基を表わし、nは0または1を表わし、R<sup>1</sup>はアリール基を表わす。

COUPで表わされるシアンカブラー残基とし

$-SO_2-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-NHSO_2-$  又は  $-OCO-$  を表わし、R<sup>5</sup> 及び R<sup>6</sup> はそれぞれアルキル基又はアリール基を表わす。

R<sup>1</sup> は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、カルボキシ基、スルホ基、ハロゲン原子、カルボンアミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基またはスルファモイル基を表わす。

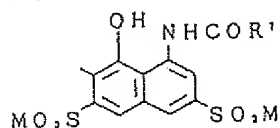
pは0または正の整数を表わし、qは0または1を表わし、rは1から4の整数を表わす。pが2以上の時、R<sup>2</sup> および Z は同じであっても異なってもよい。rが2以上の時、R<sup>4</sup> は同じであっても異なってもよい。

R<sup>1</sup> で表わされるアリール基として、n=0の時は、フェニル基又はナフチル基が好ましい。該フェニル基およびナフチル基は置換基を有することができ、この置換基としてはハロゲン原子、ア

ルキル基、アルコキシ基、アリアルオキシ基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリアルチオ基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基などが挙げられる。

$m = 1$  の時、 $R^1$  で表わされるアリアル基としては、下記一般式〔C〕で表わされるナフトール基が好ましい。

一般式〔C〕



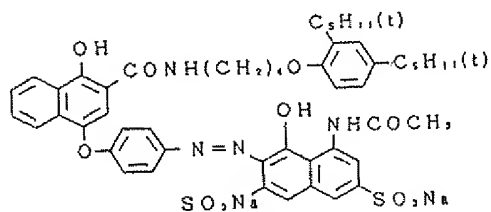
式中、 $R^1$  は炭素原子数が1～4個の直鎖または分岐のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基等）を表わし、Mは写真的に不活性なカチオンで、例えば水素原子、ナ

トリウム原子やカリウム原子などのアルカリ金属のカチオン、アンモニウム、メチルアンモニウム、エチルアンモニウム、ジエチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、エタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、ピリジニウム、ピペリジウム、アニリニウム、トルイジニウム、p-ニトロアニリニウム、アニシジウムなどを表わす。

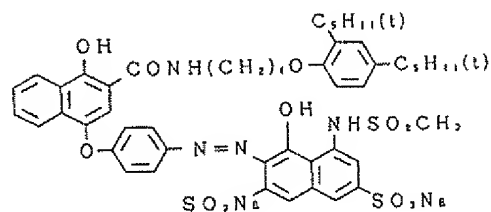
次に前記一般式〔A〕で表わされる代表的カラードカブラーの具体例を示すが、これに限定されるものではない。

以下余白

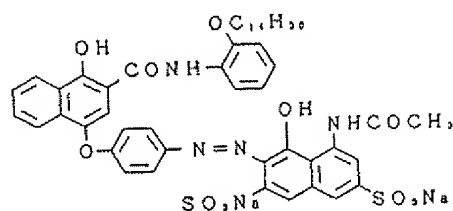
CC-1



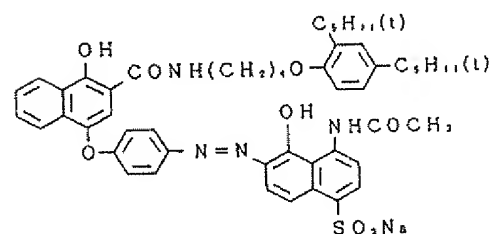
CC-4



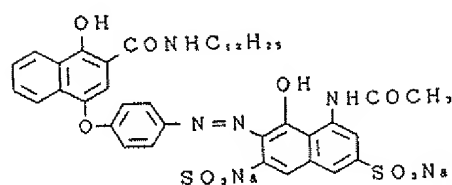
CC-2



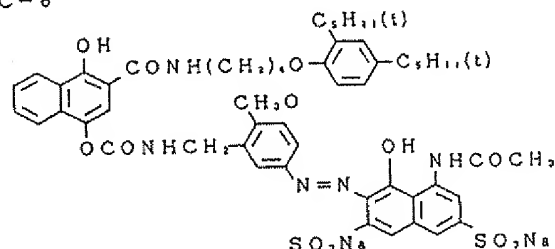
CC-5



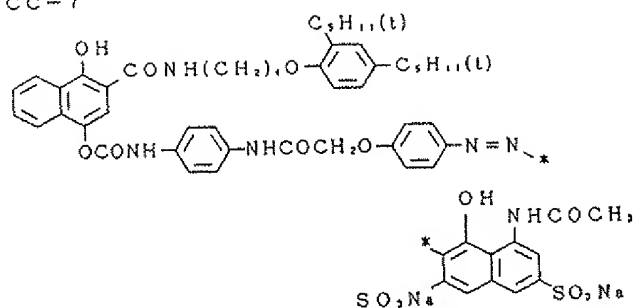
CC-3



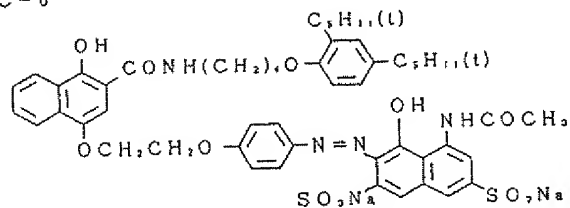
CC-6



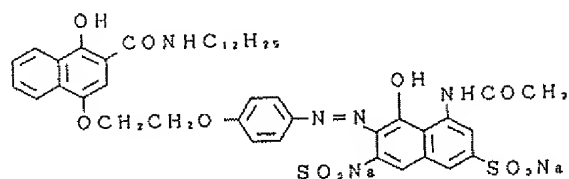
CC-7



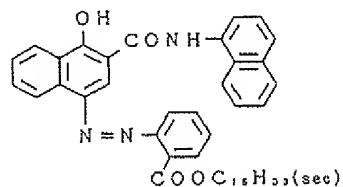
CC-8



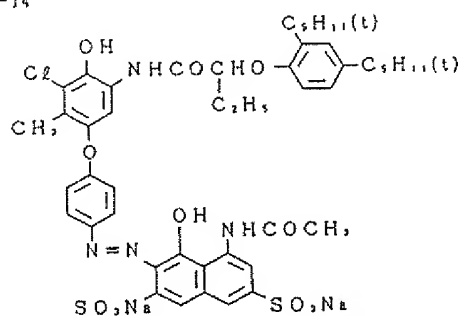
CC - 9



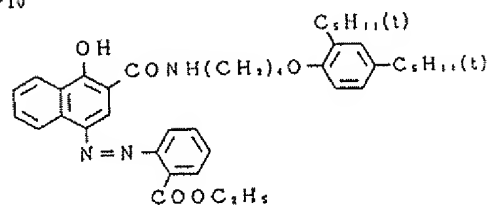
CC-13



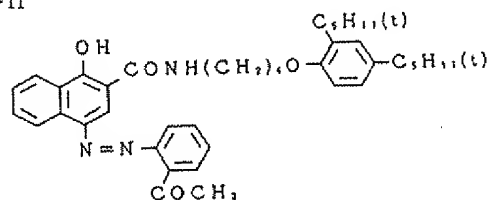
CC-14



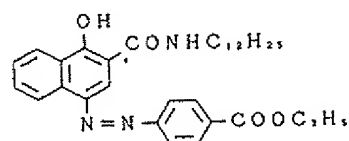
CC-10



CC-11



CC-12



上記化合物は、特開昭 50-123341号、同 55-659  
57号、同 56-94347号、特公昭 42-11304号、同 44-3  
2461号、同 48-17899号、同 53-34733号、米国特許  
3,034,892号、英国特許 1,084,480号等に記載の  
方法で合成できる。

本発明に係るシアンカブラーの分散に用いられる高沸点有機溶剤としては現像主薬の酸化体と反応しないフェノール誘導体、フタル酸アルキルエステル、リン酸エステル、クエン酸エステル、安息香酸エステル、アルキルアミド、脂肪酸エステル、トリメシン酸エステル等の沸点 150℃ 以上の有機溶媒が用いられる。

本発明においては、米国特許第 2,322,027号、  
同 2,533,514号、同 2,835,579号、同 3,287,134  
号、同 2,353,262号、同 2,852,383号、同 3,554  
,755号、同 3,676,137号、同 3,676,142号、同  
3,700,454号、同 3,748,141号、同 3,779,765号、  
同 3,837,863号、英田特許 958,441号、同 1,222  
,753号、O L S 2,538,889号、特開昭 47-1031号、  
同 49-90523号、同 50-23823号、同 51-26037号、同

以下余白

51-27921号、同51-27922号、同51-26035号、同51-26036号、同50-62632号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同54-119921号、同54-119922号、同55-25057号、同55-36869号、同56-19049号、同56-81836号、特公昭48-29060号などに記載されている高沸点有機溶媒も用いることができる。

上記高沸点溶媒と共に、又はその代わりに使用できる低沸点又は水溶性有機溶媒としては米国特許第2,801,171号、同2,949,360号等に記載されたものを挙げることができる。低沸点の実質的に水に不溶の有機溶媒としてはエチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、ブタノール、クロロホルム、四塩化炭素、ニトロメタン、ニトロエタン、ベンゼン等があり、又水溶性有機溶媒としては、アセトン、メチルイソブチルケトン、 $\beta$ -エトキシエチルアセテート、メトキシグリコールアセテート、メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホ

スホルアミド、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、フェノキシエタノール等が例として挙げられる。

カプラーの分散助剤として用いられる界面活性剤としては、例えばアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、スルホコハク酸エステル類、およびスルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどのようなアニオン系界面活性剤、ステロイド系サポニン、アルキレンオキサイド誘導体およびグリシドール誘導体などのようなノニオン系界面活性剤、アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、およびアルキルバタイン類などのような両性界面活性剤、および第4級アンモニウム塩類などのようなカチオン系界面活性剤が好ましい。これらの界面活性剤の具体例は「界面活性剤便覧」(産業図書、1966年)や、「乳化剤、乳化装置研究、技術データ集」(科学文献社、1978年)に記載されている。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料において用いられるハロゲン化銀乳剤としては、沃化銀含有率の異なる2相以上の相から構成されているハロゲン化銀粒子であって、該平均沃化銀含有率が該粒子の外縁相の沃化銀含有率よりも高いハロゲン化銀粒子を含有するハロゲン化銀乳剤であることが好ましい。

上記ハロゲン化銀乳剤において粒子の平均沃化銀含有率が粒子の外縁相の沃化銀含有率よりも高いことは以下の方法によって測定できる。

すなわち、ハロゲン化銀乳剤が、粒径/粒子の厚さの平均値が5未満であるハロゲン化銀粒子を含む乳剤の場合、

蛍光X線分析法によって求めた平均沃化銀含有率( $J_1$ )とX線光電子分光法で求めた粒子表面の沃化銀含有率( $J_2$ )を比べたとき $J_1 > J_2$ なる関係を満足するものである。

ここで言う粒径は粒子の投影面積が最大となる面の外接円の直径である。

上記X線光電子分光法は以下のように行なった。

X線光電子分光法による測定に先立って、乳剤を以下のように前処理する。まず、乳剤にプロナーゼ溶液を加え、40℃で1時間攪拌してゼラチン分解を行う。次に遠心分離して乳剤粒子を沈降させ、上澄み液を除去した後、プロナーゼ水溶液を加え、上記の条件で再度ゼラチン分解を行う。この試料を再び遠心分離し、上澄み液を除去した後、蒸留水を加えて乳剤粒子を蒸留水中に再分散させ、遠心分離し、上澄み液を除去する。この水洗操作を3回繰返した後、乳剤粒子をエタノール中に再分散させる。これを鏡面研磨したシリコンウェハ上に薄く塗布して測定試料とする。

X線光電子分光法による測定には、装置としてPHI社製ESCA/SAM 560型を使用し、励起用X線にMg-K $\alpha$ 線、X線源電圧15KV、X線源電流40mA、パルスエネルギー50eVの条件で行う。

表面ハライド組成を求めるためにAg 3d, Br 3d, I 3d 3/2電子を検出する。組成比の算出は各ピークの積分強度を用いて、相対感度

係数法により行う。Ag 3d, Br 3d, I 3d 3/2 相対感度係数としてそれぞれ 5.10, 0.81, 4.592を使用することにより、組成比は原子パーセントを単位として与えられる。

本発明において用いられるハロゲン化銀乳剤が粒径/粒子の厚さの平均値が5未満である粒子を含む場合には粒子サイズ分布が単分散性であることが好ましい。単分散性ハロゲン化銀乳剤とは、平均粒径 $\bar{r}$ を中心に $\pm 20\%$ の粒径範囲内に含まれるハロゲン化銀重量が全ハロゲン化銀粒子重量の60%以上であるものを言い、好ましくは70%以上、更に好ましくは80%以上である。

ここに、平均粒径 $\bar{r}$ は、粒径 $r_i$ を有する粒子の頻度 $n_i$ と $r_i^3$ との積 $n_i \times r_i^3$ が最大となるときの粒径 $r_i$ と定義する(有効数字3桁、最小桁数字は4捨5入する)。

ここで言う粒径とは、球状のハロゲン化銀粒子の場合は、その直径、また球状以外の形状の粒子の場合は、その投影像を同面積の円像に換算した時の直径である。

関係を満足するものである。

X線マイクロアナリシス法は以下のように行なった。

エネルギー分散型X線分析装置を電子顕微鏡に装置した電子顕微鏡観察用グリッドにハロゲン化銀粒子を分散し、液体窒素冷却にて1粒子がCRT視野に入るように倍率を設定し、一定時間Ag L $\alpha$ , I L $\alpha$ 線の強度を積算する。I L $\alpha$ /Ag L $\alpha$ の強度比とあらかじめ作成しておいて検量線を用いて沃化銀含有率を算出することができる。

粒径/粒子の厚さの平均値が5以上である平板状ハロゲン化銀乳剤において粒径/粒子の厚さの平均値は6以上100以下がより好ましく7以上50以下が特に好ましい。

粒径/粒子の厚さの平均値が5未満であるハロゲン化銀乳剤におけるX線光電子分光法による粒子表面の沃化銀含有率( $J_2$ )は6乃至0モル%であることが好ましく、より好ましくは5乃至0モル%であり、特に好ましくは4乃至0.01モル

粒径は例えば該粒子を電子顕微鏡で1万倍から5万倍に拡大して撮影し、そのプリント上の粒子直径又は投影時の面積を実測することによって得ることができる(測定粒子個数は無差別に1000個以上ある事とする)。

本発明の特に好ましい高度の単分散乳剤は

$$\frac{\text{標準偏差}}{\text{平均粒径}} \times 100 = \text{分布の広さ}(\%)$$

によって定義した分布の広さが20%以下のものであり、更に好ましくは15%以下のものである。

ここに平均粒径及び粒径標準偏差は前記定義の $r_i$ から求めるものとする。

一方、本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤が粒径/粒子の厚さの平均値が5以上である平板状ハロゲン化銀乳剤の場合、前述の蛍光X線分析法によって求めた平均沃化銀含有率( $J_1$ )とX線マイクロアナリシス法を用いハロゲン化銀粒子の粒径方向に対して中心部より80%以上離れたハロゲン化銀結晶上で測定した沃化銀含有率の測定値の平均値( $J_3$ )を比べたとき $J_1 > J_3$ なる

%である。

粒径/粒子の厚さの平均値が5以上である平板状ハロゲン化銀乳剤におけるX線マイクロアナリシス法によるハロゲン化銀粒子の粒径方向に対して中心部より80%以上離れたハロゲン化銀結晶上で測定した沃化銀含有率の測定値の平均値( $J_3$ )は6ないし0モル%であることが好ましく、より好ましくは5乃至0モル%であり、特に好ましくは4乃至0.01モル%である。平板状ハロゲン化銀粒子の平均厚さは0.5~0.01 $\mu\text{m}$ が好ましく、特に好ましくは0.3~0.05 $\mu\text{m}$ である。平板状ハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒径は0.5~30 $\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは1.0~20 $\mu\text{m}$ である。

本発明に好ましく用いられる前述の粒径/粒子の厚さの平均値が5未満であるハロゲン化銀乳剤は単分散性であることが好ましく、コア/シェル型であることが好ましい。本発明に好ましく用いられる前述の粒径/粒子の厚さの平均値が5以上である平板状ハロゲン化銀乳剤は沃化銀が粒子中

心部に局在したものであることが好ましい。

粒径／粒子の厚さの平均値が5未満であるコア／シェル型ハロゲン化銀乳剤は、沃化銀含有率の異なる2相以上の層から構成されている粒子構造からなり、沃化銀の含有率が最高である相（コアと称する）が最表面層（シェルと称する）以外であるハロゲン化銀粒子から成るものである。

最高の沃化銀含有率を有する内部相（コア）沃化銀含有率は6～40モル％のものを好ましく用い得るが、より好ましくは8～30モル％、特に好ましくは10～20モル％である。最表面相の沃化銀含有率は6モル％未満が好ましく、さらに好ましくは0～4.0モル％である。

コア／シェル型ハロゲン化銀粒子のシェル部が占める割合は体積で10～80％が好ましく、より好ましくは15～70％、特に好ましくは20～60％である。

またコア部の占める割合は体積で粒子全体の10～80％とするのが好ましく、20～50％が更に好ましい。

31、同60-35726及び同60-258536号等に開示された公知の方法によって製造することができる。

特開昭60-138538号実施例記載の方法のようにコア／シェル型ハロゲン化銀乳剤を種粒子から出発して成長させる場合、粒子中心部にコアとは異なるハロゲン組成領域をもつことがありうる。

このような場合種粒子のハロゲン組成は臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀、塩臭化銀、塩化銀等の任意の組成のものをを用いるが、沃化銀含有率が10モル％以下の沃臭化銀又は臭化銀が好ましい。

また種粒子の全ハロゲン化銀に占める割合は体積で50％以下が好ましく、10％以下が特に好ましい。

上記コア／シェル型ハロゲン化銀粒子における沃化銀の分布状態は、各種の物理的測定法によって検知することができ、例えば日本写真学会、昭和56年度年次大会講演要旨集に記載されているような、低温でのルミネッセンスの測定やX線回折法によって調べることができる。

コア／シェル型ハロゲン化銀粒子は、立方体、

本発明において、ハロゲン化銀粒子の沃化銀含有率の高いコア部と含有率の低いシェル部との含有率差は、シャープな境界を有するものでもよく、また境界の必ずしも明白でない連続して変化するものであってもよい。またコア部とシェル部の中間の沃化銀含有率を有する中間層をコアとシェルの間にもつものも好ましく用いられる。

前記中間層を有するコア／シェル型ハロゲン化銀粒子からなる場合、中間層の体積は粒子全体の5～60％、更には20～55％がよい。シェルと中間層とコアの沃化銀含有率差はそれぞれ3モル％以上あることが好ましく、シェルとコアの沃化銀含有率差は6モル％以上あることが好ましい。

コア／シェル型ハロゲン化銀乳剤は沃臭化銀であることが好ましく、その平均沃化銀含有率は4～20モル％が好ましく、より好ましくは5～15モル％である。また本発明の効果を損なわない範囲で塩化銀を含有してもよい。

コア／シェル型ハロゲン化銀乳剤は特開昭59-177535、同60-138538、同59-52238、同60-1433

14面体、8面体のような正常晶でもよく、双晶から成っていてもよく、またこれらの混合物であってもよいが正常晶であることが好ましい。

粒径／粒子の厚さの平均値が5以上であって沃化銀が粒子中心部に局在している平板状ハロゲン化銀乳剤において、中心部の高沃度含有相は粒子の全体積の80％以下が好ましく、特に60～100％が好ましい。中心部の沃化銀含有率は5～40モル％が好ましく、特に10～30モル％が好ましい。中心部の高沃度含有相をとりまく低沃度含有相（周辺部）は沃化銀の含有率が0～10モル％、より好ましくは0.1～6.0モル％である沃臭化銀から成ることが好ましい。

沃化銀が中心部に局在している平板状ハロゲン化銀乳剤は特開昭59-99433号等に開示された公知の方法によって得ることができる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料において、ハロゲン化銀写真感光材料中の全ハロゲン化銀乳剤の平均の沃化銀含有率は0.1乃至15モル％であることが好ましく、より好ましくは0.5



乃至12モル%であり、特に好ましくは1乃至6モル%である。

本発明において、ハロゲン化銀カラー感光材料中の全ハロゲン化銀乳剤の平均粒径は $2.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.1$ 乃至 $1.0\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.2$ 乃至 $0.6\mu\text{m}$ である。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀、塩沃臭化銀、および塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることができるが特に臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀であることが好ましい。

ハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀粒子は、酸性法、中性法及びアンモニア法のいずれで得られたものでもよい。該粒子は一時に成長させてもよいし、種粒子をつくった後成長させてもよい。種粒子をつくる方法と成長させる方法は同じであっても、異なってもよい。

ハロゲン化銀乳剤はハロゲン化物イオンと銀イ

オンを同時に混合しても、いずれか一方が存在する液中に、他方を混合してもよい。また、ハロゲン化銀結晶の臨界成長速度を考慮しつつ、ハロゲン化物イオンと銀イオンを混合釜内のpH、

pAgをコントロールしつつ逐次同時に添加することにより生成させてもよい。この方法により、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀粒子が得られる。AgXの形成の任意の工程でコンバージョン法を用いて、粒子のハロゲン組成を変化させてもよい。

ハロゲン化銀粒子の成長時にアンモニア、チオエーテル、チオ尿素等の公知のハロゲン化銀溶剤を存在させることができる。

ハロゲン化銀粒子は、粒子を形成する過程及び/又は成長させる過程で、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩(錯塩を含む)、ロジウム塩(錯塩を含む)及び鉄塩(錯塩を含む)から選ばれる少なくとも1種を用いて金属イオンを添加し、粒子内部に及び/又は粒子表面にこれらの金属元素を含有させることができ、また適当

な還元剤雰囲気におくことにより、粒子内部及び/又は粒子表面に還元増感核を付与できる。

ハロゲン化銀乳剤は、ハロゲン化銀粒子の成長の終了後に不要な可溶性塩類を除去してもよいし、あるいは含有させたままでもよい。該塩類を除去する場合には、リサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure 以下RDと略す)17643号II項に記載の方法に基づいて行うことができる。

ハロゲン化銀粒子は、潜像が主として表面に形成されるような粒子であってもよく、また主として粒子内部に形成されるような粒子でもよい。

ハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶形を持つものでもよいし、球状や板状のような変則的な結晶形を持つものでもよい。これらの粒子において、(100)面と(111)面の比率は任意のものが使用できる。又、これら結晶形の複合形を持つものでもよく、様々な結晶形の粒子が混合されてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、別々に形成した2種以上

のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、常法により化学増感することができる。即ち、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、金その他の貴金属化合物を用いる貴金属増感法などを単独で又は組み合わせて用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤は、写真業界において増感色素として知られている色素を用いて、所望の波長域に光学的に増感できる。増感色素は単独で用いてもよいが、2種以上を組み合わせて用いてもよい。増感色素とともにそれ自身分光増感作用を持たない色素、あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって、増感色素の増感作用を強める強色増感剤を乳剤中に含有させてもよい。

増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロボーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、ステリル色素およびヘミオキサノール色素が用いられる。

特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニ

ン色素、および複合メロシアニン色素である。

ハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中、あるいは写真処理中のカプリの防止、又は写真性能を安定に保つことを目的として化学熟成中、化学熟成の終了時、及び／又は化学熟成の終了後、ハロゲン化銀乳剤を塗布するまでに、写真業界においてカプリ防止剤又は安定剤として知られている化合物を加えることができる。

本発明においてハロゲン化銀カラー写真感光材料の全親水性コロイド層の乾燥膜厚の総和（以下乳剤面の膜厚と記す）の下限は、含まれるハロゲン化銀乳剤、カプラー、油剤、添加剤などにより限界があり、好ましい乳剤面の膜厚は $5\mu\text{m}$ ～ $18\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $10\mu\text{m}$ ～ $16\mu\text{m}$ である。又、乳剤面の最表面から支持体に最も近い乳剤層の下端までは $14\mu\text{m}$ 以下が好ましく、該乳剤層と感色性が異なり該乳剤層の次に支持体に近い乳剤層の下端までは $10\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

感光材料の薄層化の方法としては、バインダー

等に記載されているポリマーカプラーが使用される。

薄層化の他の方法として、高沸点溶剤を減量する方法、異なる感色性を有する層間の中間層に現像主薬酸化物体のスカベンジャーを添加する事により中間層を薄層化する方法等が挙げられる。

本発明において、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の全乳剤層中に含まれる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるハロゲン化銀の総和は $15\text{ g/}\square$ 以下が好ましく、より好ましくは $2.5\sim 12.0\text{ g/}\square$ 、より好ましくは $3.0\sim 10.0\text{ g/}\square$ 、特に好ましくは $3.5\sim 8.0\text{ g/}\square$ である。

尚、ハロゲン化銀の量は蛍光エックス線法によって求めることができ、上記ハロゲン化銀量は銀に換算した値で示したものである。

本発明において、ハロゲン化銀カラー写真感光材料は相対湿度 $55\%$ 以下で保存されたものであることが好ましい。

本発明において相対湿度 $55\%$ 以下の状態で保存する方法としては密封包装することが好ましい。

である親水性コロイドを減量する方法がある。ハロゲン化銀や高沸点溶剤中に溶解されているカプラー微小油滴等を保持し、また機械的なストレスによるカプリ上昇を防ぐ、また層間の現像主薬酸化物の拡散による色濁りを防ぐ等の目的で親水性コロイドが添加されているため、それらの目的を損なわない範囲で減量する事が出来る。

薄層化の他の方法として、高発色性のカプラーを使用する方法がある。

本発明に有利に用いられる高発色性カプラーとして、2当量カプラーが挙げられる。例えば特開昭 52-115219号、同 54-12338号に記載された2当量イエローカプラー、特開昭 53-123129号、同 55-118034号に記載されている2当量マゼンタカプラー、特開昭 53-105226号、同 54-14736号に記載されている2当量シアンカプラー等が使用される。また本発明に有利に用いられる高発色性のカプラーとして、ポリマーカプラーが挙げられる。

例えば、特公昭 46-22513号、米国特許 3,767,412号、米国特許 3,926,436号、特開昭 58-28745号

本発明でいう密封包装とは、通常包装の分野でよく知られている防湿性の包装を行うことである。包装材料としては、アルミ板、プリキ板、アルミ箔などの金属および金属箔、ガラスあるいはポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリアミドなどの高分子、各種ポリマーとセロハン、紙、アルミ箔等の素材による複合積層材（包装用語でいうラミネート材料）などが用いられる。

密封の封緘方法としては各種接着剤を用いた接着剤法、ヒートシールなどの熱融着法、その他写真業界では一般的なバトローネケースを用いた方法などを用いることができる。これら封緘方法の詳細は「食料包装技術便覧」日本包装技術協会（編）p 573～p 609などに記載されている。

前記相対湿度 $55\%$ 以下に保存されたハロゲン化銀写真感光材料とは $25^\circ\text{C}$ 相対湿度 $55\%$ でハロゲン化銀写真感光材料を開封し30秒以内に測定した重量 $W_1$ と同一条件下に3日間保存した

後測定した重量  $W_2^{55}$  との差  $\Delta W^{55} = W_2^{55} - W_1^{55}$  がゼロ以上であることと定義される。

本発明の好ましい条件は25℃相対湿度30%での重量変化  $\Delta W^{30}$  が負になることであり、さらに好ましい条件は25℃相対湿度35%で重量変化  $\Delta W^{35}$  が負になることである。

本発明では、ロール型の投影感光材料ではポリエチレン、ポリプロピレンなどの高分子材料でできたバトロネケースが好ましく、シート型の膨影感光材料ではポリエチレンなどをヒートシールしたものなどが好ましい。

これらの密封包装は二重に行なわれてもよい。相対湿度を上記のように下げて包装する方法としては、ハロゲン化銀写真感光材料を低湿の部屋で包装してもよいし、該感光材料の乾燥時に通常より乾燥しておく方法でもよく、また密封される中にたとえばシリカゲルなどの乾燥剤を入れることにより低湿化してもよい。

本発明においては、ハロゲン化銀カラー写真感光材料の支持体上の乳剤層側に塗設された全親水

性保護コロイド懸濁液時の膨潤膜厚が乾燥時の乾燥膜厚の180%乃至350%であることが好ましく、特に好ましくは200%～300%である。

この膨潤膜厚を調節する技術は当業者ではよく知られており、例えば硬膜剤の量、種類を適宜選択することにより、行なうことができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられる硬膜剤としては、アルデヒド系、アジリジン系（例えば、PBレポート、19,921、米国特許第2,950,197号、同第2,964,404号、同第2,983,611号、同第3,271,175号、の各明細書、特公昭46-40898号、特開昭50-91315号の各公報に記載のもの）、イソオキサゾール系（例えば、米国特許第331,609号明細書に記載のもの）、エポキシ系（例えば、米国特許第3,047,394号、西独特許第1,085,663号、英国特許第1,033,518号の各明細書、特公昭48-35495号公報に記載のもの）、ビニールスルホン系（例えば、PBレポート19,920、西独特許第1,100,942号、同2,337,412号、同2,545,722号、同2,635,518号、同2,742,308号、

同2,749,260号、英国特許第1,251,091号、特願昭45-54236号、同48-110996号、米国特許第3,539,644号、同第3,490,911号の各明細書に記載のもの）、アクリロイル系（例えば、特願昭48-27949号、米国特許第3,640,720号の各明細書に記載のもの）、カルボジイミド系（例えば、米国特許第2,938,892号、同4,043,818号、同4,061,499号の各明細書、特公昭46-38715号公報、特願昭49-15095号明細書に記載のもの）、トリアジン系（例えば、西独特許第2,410,973号、同2,553,915号、米国特許第3,325,287号の各明細書、特開昭52-12722号公報に記載のもの）、高分子型（例えば、英国特許第822,061号、米国特許第3,623,878号、同3,396,029号、同3,226,234号の各明細書、特公昭47-18578号、同18579号、同47-48896号の各公報に記載のもの）、その他マレイミド系、アセチレン系、メタンスルホン酸エステル系、（N-メチロール系；）の硬膜剤が単独又は組み合わせて使用できる。有用な組み合わせ技術として、例えば西独特許第2,447,587号、同2,505,7

46号、同2,514,245号、米国特許第4,047,957号、同3,832,181号、同3,840,370号の各明細書、特開昭48-43319号、同50-63062号、同52-127329号、特公昭48-32364号の各公報に記載の組み合わせが挙げられる。

本発明において現像時の膨潤膜厚とは、38℃に保温された下記の溶液中に3分間浸漬した後の厚さと定義される。

#### 〔膨潤度測定用溶液〕

4-アミノ-3-メチル-N-エチル  
-N-(β-ヒドロキシエチル)-

アニリン・硫酸塩	4.75g
無水亜硫酸ナトリウム	4.25g
ヒドロキシルアミン・1/2硫酸塩	2.0g
無水炭酸カリウム	37.5g
臭化ナトリウム	1.3g
ニトリロトリ酢酸・3ナトリウム塩 (1水塩)	2.5g
水酸化カリウム	1.0g
水を加えて1ℓとする。	

膨潤膜厚の測定は例えばエイ・グリーン・アンド・ジー・アイ・ピー・レーベンソン、ジャーナル・オブ・フォトグラフィック・サイエンス (J. Photogr. Sci.), 20, 205 (1972) 記載の方法により測定できる。

前記乾燥膜厚とは、23℃、55%調湿下で測定した膜厚を意味する。また、各膜厚については、乾燥試料の断面を操作型電子顕微鏡で拡大撮影し、各層の膜厚を測定する。

上述の全親水性保護コロイド層としては、前記の少なくとも1層ずつある青感性、緑感性及び赤感性のハロゲン化銀乳剤層がある他、必要に応じて塗設される保護層、ハレーション防止層、イエローフィルター層、中間層などが含まれる。

本発明による効果を特に発揮しうるハロゲン化銀カラー写真感光材料の層構成は支持体から順次コロイド銀ハレーション防止層(中間層)赤感性層(中間層)緑感性層(中間層)コロイド銀黄色フィルター層青感性層(中間層)保護層を塗布したもの、更には支持体から順次コロイド銀ハレ-

ション防止層(中間層)赤感性層(中間層)緑感性層(中間層)青感性層(中間層)赤感性層(中間層)緑感性層(コロイド銀黄色フィルター層)青感性層(中間層)保護層を塗布した層構成である。

なお、( ) 中の層は省略しても良い。上記赤感性層、緑感性層及び青感性層の各層は低感度と高感度の層に各々分割されていることが好ましい。また特公昭49-15495号公報に記載されている様な赤感性層、緑感性層、青感性層の少なくとも1つを3つの部分層に分けた層構成、特開昭51-49027号公報に記載されている様な高感度乳剤層単位と低感度乳剤層単位を分けた層構成並びに西独公開公報第2,622,922号、同第2,622,923号、同第2,622,924号、同第2,704,826号及び同第2,704,797号に記載されている様な層構成等が挙げられる。

また本発明においては、特開昭57-177551号、同59-177552号、同59-180555号の各公報記載の層構成を適用することも可能である。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、前記本発明に係るシアンカプラーの外に、本発明外のシアンカプラー、マゼンタカプラー、イエローカプラー等を含有させることができる。

これら色素形成カプラーは分子中にバラスト基と呼ばれるカプラーを非拡散化する、炭素数8以上の基を有することが望ましい。又、これら色素形成カプラーは1分子の色素が形成されるために4分子の銀イオンが還元される必要がある4等量性であっても、2分子の銀イオンが還元されるだけでよい2等量性のどちらでもよい。色素形成カプラーには色補正の効果を有しているカラードカプラー及び現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像抑制剤、現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤、及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物が包含される。これらの中、現像に伴って現像抑制剤を放出し、画像の鮮鋭性や画像の粒状性を改良するカプラーはD I Rカプラ-

ーと呼ばれる。D I Rカプラーに代えて、現像主薬の酸化体とカップリング反応し無色の化合物を生成すると同時に現像抑制剤を放出するD I R化合物を用いてもよい。

用いられるD I Rカプラー及びD I R化合物には、カップリング位に直接抑制剤が結合したものと、抑制剤が2価基を介してカップリング位に結合しており、カップリング反応により離脱した基内での分子内求核反応や、分子内電子移動反応等により抑制剤が放出されるように結合したもの(タイミングD I Rカプラー、及びタイミングD I R化合物と称する)が含まれる。又、抑制剤も離脱後拡散性のものとそれほど拡散性を有していないものを、用途により単独で又は併用して用いることができる。芳香族第1級アミン現像剤の酸化体とカップリング反応を行うが、色素を形成しない無色カプラー(競合カプラーとも言う)を色素形成カプラーと併用して用いることもできる。

イエロー色素形成カプラーとしては、公知のアシルアセトアニリド系カプラーを好ましく用いる

ことができる。これらのうち、ベンゾイルアセトアニリド系及びピバロイルアセトアニリド系化合物は有利である。用い得る黄色発色カプラーの具体例は、例えば米国特許第 2,875,057号、同第 3,265,506号、同第 3,408,194号、同第 3,551,155号、同第 3,582,322号、同第 3,725,072号、同第 3,891,445号、西独特許 1,547,868号、西独出願公開 2,219,917号、同 2,261,361号、同 2,414,006号、英国特許第 1,425,020号、特公昭 51-10783号、特開昭 47-26133号、同 48-73147号、同 50-6341号、同 50-87650号、同 50-123342号、同 50-130442号、同 51-21827号、同 51-102636号、同 52-82424号、同 52-115219号、同 58-95346号等に記載されたものである。

マゼンタ色素形成カプラーとしては、公知の 5-ピラソロン系カプラー、ピラソロベンツイミダゾール系カプラー、ピラソロトリアゾール系カプラー、開鎖アシルアセトニトリル系カプラー、インダソロン系カプラー等を用いることができる。用い得るマゼンタ発色カプラーの具体例は、例え

造等に依りて適宜選択することができる。

ハロゲン化銀乳剤のバインダー（又は保護コロイド）としては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子のグラフトポリマー、それ以外の蛋白質、糖誘導体、セルロース誘導体、単一あるいは共重合体の如き合成親水性高分子物質等の親水性コロイドも用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤を用いた感光材料の写真乳剤層、その他の親水性コロイド層は、バインダー（又は保護コロイド）分子を架橋させ、膜強度を高める硬膜剤を 1 種又は 2 種以上用いることにより硬膜することができる。硬膜剤は、処理液中に硬膜剤を加える必要がない程度に感光材料を硬膜できる量添加することができるが、処理液中に硬膜剤を加えることも可能である。

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／又は他の親水性コロイド層には柔軟性を高める目的で可塑剤を添加できる。好ましい可塑剤は、RD 17643 号の X II 項の A に記載の化合物である。

ば米国特許第 2,600,788号、同第 2,983,608号、同第 3,062,653号、同第 3,127,269号、同第 3,311,476号、同第 3,419,391号、同第 3,519,429号、同第 3,558,319号、同第 3,582,322号、同第 3,615,506号、同第 3,834,908号、同第 3,891,445号、西独特許 1,810,464号、西独特許出願 (O L S) 2,408,665号、同 2,417,945号、同 2,418,959号、同 2,424,467号、特公昭 40-6031号、特開昭 49-74027号、同 49-74028号、同 49-129538号、同 50-60233号、同 50-159336号、同 51-20826号、同 51-26541号、同 52-42121号、同 52-58922号、同 53-55122号、特願昭 55-110943号等に記載のものが挙げられる。

ハロゲン化銀結晶表面に吸着させる必要のない色素形成カプラー、カラーカプラー、D I R カプラー、D I R 化合物、画像安定剤、色カブリ防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤等のうち、疎水性化合物は固体分散法、ラテックス分散法、水中油滴型乳化分散法等、種々の方法を用いることができ、これはカプラー等の疎水性化合物の化学構

造に依りて適宜選択することができる。感光材料の写真乳剤層その他の親水性コロイド層には寸度安定性の改良などを目的として、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）を含有させることができる。

例えばアルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ビニルエステル（例えば酢酸ビニル）、アクリロニトリル、オレフィン、スチレンなどの単独もしくはは組合せ、又はこれらとアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、スルホアルキル（メタ）アクリレート、スチレンスルホン酸等の組合せを単量体成分とするポリマーを用いることができる。

色素形成カプラー、D I R カプラー、カラーカプラー、D I R 化合物、画像安定剤、色カブリ防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤等がカルボン酸、スルホン酸のごとき酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入

することもできる。

感光材料の乳剤層間（同一感色性層間及び／又は異なった感色性層間）で、現像主薬の酸化体又は電子移動剤が移動して色濁りが生じたり、鮮鋭性が劣化したり、粒状性が目立つのを防止するために色カブリ防止剤を用いることができる。

該色カブリ防止剤は乳剤層自身に含有させてもよいし、中間層を隣接乳剤層間に設けて、該中間層に含有させてもよい。

感光材料には、色素画像の劣化を防止する画像安定剤を用いることができる。好ましく用いることのできる化合物はR D 17643号のVI項Jに記載のものである。

感光材料の保護層、中間層等の親水性コロイド層は感光材料が摩擦等で帯電することに起因する放電によるカブリ防止及び画像の紫外線による劣化を防止するために紫外線吸収剤を含んでいてもよい。

感光材料の保存中のホルマリンによるマゼンタ色素形成カブラー等の劣化を防止するために、感

い。

感光材料には、白地の白さを強調するとともに白地部の着色を目立たせない目的で蛍光増白剤を用いることができる。蛍光増白剤として好ましく用いることのできる化合物がR D 17643号のV項に記載されている。

感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び／又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するかもしれない漂白される染料が含有させられてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシアン染料、シアニン染料、アゾ染料等を挙げることができる。

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／又はその他の親水性コロイド層に感光材料の光沢の低減、加筆性の改良、感光材料相互のくっつき防止等を目的としてマット剤を添加できる。マット剤としては任意のものが用いられるが、たとえば、二酸化ケイ素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、

光材料にホルマリンスカベンジャーを用いることができる。

感光材料の親水性コロイド層に染料や紫外線吸収剤等を含有させる場合に、それらはカチオン性ポリマー等の媒染剤によって媒染されてもよい。

感光材料のハロゲン化銀乳剤層及び／又はその他の親水性コロイド層に現像促進剤、現像遅延剤等の現像性を変化させる化合物や漂白促進剤を添加できる。現像促進剤として好ましく用いることのできる化合物は、R D 17643号のXXI項B～D項記載の化合物であり、現像遅延剤は、17643号のXXI項E項記載の化合物である。現像促進、その他の目的で白黒現像主薬、及び／又はそのブレカーサーを用いてもよい。

写真感光材料の乳剤層は、感度上昇、コントラスト上昇、又は現像促進の目的でポリアルキレンオキシド又はそのエーテル、エステル、アミン等の誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフォリン類、4級アンモニウム化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体等を含んでもよい。

二酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、アクリル酸及びメタクリル酸の重合体およびそれらエステル、ポリビニル樹脂、ポリカーボネートならびにスチレンの重合体およびその共重合体などがあげられる。マット剤の粒径は0.05  $\mu$ ～10  $\mu$ のものが好ましい。添加する量は1～300mg/gが好ましい。

感光材料には滑り層を低減させるために滑剤を添加できる。

感光材料に、帯電防止を目的とした帯電防止剤を添加できる。帯電防止剤は支持体の乳剤を積層してない側の帯電防止層に用いてもよく、乳剤層及び／又は支持体に対して乳剤層が積層されている側の乳剤層以外の保護コロイド層に用いられてもよい。好ましく用いられる帯電防止剤はR D 17643号XIIIに記載されている化合物である。

感光材料の写真乳剤層及び／又は他の親水性コロイド層には、塗布性改良、帯電防止、滑り性改良、乳化分散、接着防止、写真特性（現像促進、硬膜化、増感等）改良等を目的として、種々の界

面活性剤を用いることができる。

本発明の感光材料に用いられる支持体には、 $\alpha$ -オレフィンポリマー（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/ブテン共重合体）等をラミネートした紙、合成紙等の可撓性反射支持体、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアミド等の半合成又は合成高分子からなるフィルムや、これらのフィルムに反射層を設けた可撓性支持体、ガラス、金属、陶器などが含まれる。

感光材料は必要に応じて支持体表面にコロナ放電、紫外線照射、火焰処理等を施した後、直接に又は支持体表面の接着性、帯電防止性、寸法安定性、耐摩耗性、硬さ、ハレーション防止性、摩擦特性、及び/又はその他の特性を向上するための1層以上の下塗層を介して塗布されてもよい。

感光材料の塗布に際して、塗布性を向上させる為に増粘剤を用いてもよい。又、例えば硬膜剤の如く、反応性が早いために予め塗布液中に添加す

使用することも可能である。

本発明の感光材料を用いて色素画像を得るには露光後、カラー写真処理を行う。カラー処理は、発色現像処理工程、漂白処理工程、定着処理工程、水洗処理工程及び必要に応じて安定化処理工程を行うが、漂白液を用いた処理工程と定着液を用いた処理工程の代わりに、1浴漂白定着液を用いて、漂白定着処理工程を行うこともできるし、発色現像、漂白、定着を1浴中で行うことができる1浴現像漂白定着処理液を用いたモノバス処理工程を行うこともできる。

これらの処理工程に組み合わせて前硬膜処理工程、その中和工程、停止定着処理工程、後硬膜処理工程等を行ってもよい。これら処理において発色現像処理工程の代わりに発色現像主薬、またはそのプレカーサーを材料中に含有させておき現像処理をアクチベーター液で行うアクチベーター処理工程を行ってもよいし、そのモノバス処理にアクチベーター処理を適用することができる。これらの処理中、代表的な処理を次に示す。（これら

ると塗布する前にゲル化を起こすようなものについては、スタチックミキサー等を用いて塗布直前に混合するのが好ましい。

塗布法としては、2種以上の層を同時に塗布することのできるエクストルージョンコーティング及びカーテンコーティングが特に有用であるが、目的によってはバケット塗布も用いられる。又、塗布速度は任意に選ぶことができる。

界面活性剤としては、特に限定しないが、例えばサポニン等の天然界面活性剤、アルキレンオキシド系、グリセリン系、グリシドール系などのノニオン界面活性剤、高級アルキルアミン類、第4級アンモニウム塩類、ピリジンその他の複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類等のカチオン界面活性剤、カルボン酸、スルホン酸、リン酸、硫酸エステル、リン酸エステル等の酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸またはリン酸エステル類等の両性界面活性剤を添加してもよい。また、同様の目的の為に、フッ素系界面活性剤を

の処理は最終工程として、水洗処理工程、水洗処理工程及び安定化処理工程のいずれかを行う。）

- ・発色現像処理工程－漂白処理工程－定着処理工程
- ・発色現像処理工程－漂白定着処理工程
- ・前硬膜処理工程－発色現像処理工程－停止定着処理工程－水洗処理工程－漂白処理工程－定着処理工程－水洗処理工程－後硬膜処理工程
- ・発色現像処理工程－水洗処理工程－補足発色現像処理工程－停止処理工程－漂白処理工程－定着処理工程
- ・アクチベーター処理工程－漂白定着処理工程
- ・アクチベーター処理工程－漂白処理工程－定着処理工程
- ・モノバス処理工程

処理温度は通常、10℃～65℃の範囲に選ばれるが、65℃をこえる温度としてもよい。好ましくは25℃～45℃で処理される。

発色現像液は、一般に発色現像主薬を含むアル

カリ性水溶液からなる。発色現像主薬は芳香族第1級アミン発色現像主薬であり、アミノフェノール系及びp-フェニレンジアミン系誘導体が含まれる。これらの発色現像主薬は有機酸及び無機酸の塩として用いることができ、例えば塩酸塩、硫酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、亜硫酸塩、シュウ酸塩、ベンゼンスルホン酸塩等を用いることができる。

これらの化合物は一般に発色現像液1ℓについて約0.1~30gの濃度、更に好ましくは、発色現像液1ℓについて約1~15gの濃度で使用する。0.1gよりも少ない添加量では充分なる発色濃度が得られない。

上記アミノフェノール系現像剤としては例えば、o-アミノフェノール、p-アミノフェノール、5-アミノ-2-オキシトルエン、2-アミノ-3-オキシトルエン、2-オキシ-3-アミノ-1,4-ジメチルベンゼン等が含まれる。

特に有用な第1級芳香族アミン系発色現像剤はN,N'-ジアルキル-p-フェニレンジアミン

系化合物であり、アルキル基及びフェニル基は置換されていても、あるいは置換されていなくてもよい。その中でも特に有用な化合物例としてはN,N'-ジメチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、N-メチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、N,N'-ジメチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、2-アミノ-5-(N-エチル-N-ドデシルアミノ)-トルエン、N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチル-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩、N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノアニリン、4-アミノ-3-メチル-N,N'-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-(2-メトキシエチル)-N-エチル-3-メチルアニリン-p-トルエンスルホネート等を挙げることができる。

また、上記発色現像主薬は単独であるいは2種以上併用して用いてもよい。更に又、上記発色現像主薬はカラー写真材料中に内蔵されてもよい。この場合、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像液のかわりにアルカリ液(アクチベーター

液)で処理することも可能であり、アルカリ液処理の後、直ちに漂白定着処理される。

本発明に用いる発色現像液は、現像液に通常用いられるアルカリ剤、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、硫酸ナトリウム、メタホウ酸ナトリウムまたは珪砂等を含むことができ、更に種々の添加剤、例えばベンジルアルコール、ハロゲン化アルカリ金属、例えば、臭化カリウム、又は塩化カリウム等、あるいは現像調節剤として例えばシトラジン酸等、保恒剤としてヒドロキシルアミンまたは亜硫酸塩等を含用してもよい。さらに各種消泡剤や界面活性剤を、またメタノール、ジメチルホルムアミドまたはジメチルスルホキシド等の有機溶剤等を適宜含有せしめることができる。

本発明に用いる発色現像液のpHは通常7以上であり、好ましくは約9~13である。

また、本発明に用いられる発色現像液には必要に応じて酸化防止剤としてジエチルヒドロキシア

ミン、テトラオン酸、テトラオンイミド、2-アミノエタノール、ジヒドロキシアセトン、芳香族第2アルコール、ヒドロキサム酸、ペントースまたはヘキソース、ピロガロール-1,3-ジメチルエーテル等が含有されていてもよい。

本発明に用いる発色現像液中には、金属イオン封鎖剤として、種々のキレート剤を併用することができる。例えば、該キレート剤としてエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミノ五酢酸等のアミノポリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1'-ジホスホン酸等の有機ホスホン酸、アミノトリ(メチレンホスホン酸)もしくはエチレンジアミンテトラリン酸等のアミノポリホスホン酸、クエン酸もしくはグルコン酸等のオキシカルボン酸、2-ホスホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸等のホスホノカルボン酸、トリポリリン酸もしくはヘキサメタリン酸等のポリリン酸等、ポリヒドロキシ化合物等が挙げられる。

漂白処理工程は、前述したように定着処理工程と同時に進行されてもよく、個別に行われてもよい。



漂白剤としては有機酸の金属錯塩が用いられ、例えばポリカルボン酸、アミノポリカルボン酸又は蔞酸、クエン酸等の有機酸で、鉄、コバルト、銅等の金属イオンを配位したものが用いられる。上記の有機酸のうちで最も好ましい有機酸としては、ポリカルボン酸又はアミノポリカルボン酸が挙げられる。これらの具体例としてはエチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、エチレンジアミン-N-( $\beta$ -オキシエチル)-N, N', N'-トリ酢酸、プロピレンジアミンテトラ酢酸、ニトリロトリ酢酸、シクロヘキサジアミンテトラ酢酸、イミノジ酢酸、ジヒロキシエチルグリシンクエン酸(又は酒石酸)、エチルエーテルジアミンテトラ酢酸、グリコールエーテルジアミンテトラ酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酸、フェニレンジアミンテトラ酢酸等を挙げることができる。

これらのポリカルボン酸はアルカリ金属塩、アンモニウム塩もしくは水溶性アミン塩であってもよい。これらの漂白剤は5~450 g/l、より好

る。

定着液は一般に用いられる組成のものを使用することができる。定着剤としては通常の定着処理に用いられるようなハロゲン化銀と反応して水溶性の錯塩を形成する化合物、例えば、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムの如きチオ硫酸塩、チオシアン酸カリウム、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムの如きチオシアン酸塩、チオ尿素、チオエーテル等がその代表的なものである。これらの定着剤は5 g/l以上、溶解できる範囲の量で使用するが、一般には70~250 g/lで使用する。尚、定着剤はその一部を漂白槽中に含有することができるし、逆に漂白剤の一部を定着槽中に含有することもできる。

尚、漂白液及び/又は定着液には鹽酸、鹽砂、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、酢酸、酢酸ナトリウム、水酸化アンモニウム等の各種 pH 緩衝剤を単独であるいは2種

ましくは20~250 g/lで使用する。

漂白液には前記の如き漂白剤以外に、必要に応じて保恒剤として亜硫酸塩を含有する組成の液が適用される。又、エチレンジアミンテトラ酢酸鉄(Ⅲ)錯塩漂白剤を含み、臭化アンモニウムの如きハロゲン化物を多量に添加した組成からなる漂白液であってもよい。前記ハロゲン化物としては、臭化アンモニウムの他に塩化水素酸、臭化水素酸、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化ナトリウム、沃化カリウム、沃化アンモニウム等も使用することができる。

本発明に用いられる漂白液には、特開昭46-280号、特公昭45-8506号、同46-556号、ベルギー特許第770,910号、特公昭45-8836号、同53-9854号、特開昭54-71634号及び同49-42349号等に記載されている種々の漂白促進剤を添加することができる。

漂白液の pH は2.0以上で用いられるが、一般には4.0~9.5で使用され、望ましくは4.5~8.0で使用され、最も好ましくは5.0~7.0であ

以上組み合わせて含有せしめることができる。さらに又、各種の蛍光増白剤や消泡剤あるいは界面活性剤を含有せしめることもできる。又、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、アルデヒド化合物の重亜硫酸付加物等の保恒剤、アミノポリカルボン酸等の有機キレート化剤あるいはニトロアルコール、硝酸塩等の安定剤、水溶性アルミニウム塩の如き硬膜剤、メタノール、ジメチルスルホアミド、ジメチルスルホキシド等の有機溶媒等を適宜含有せしめることができる。

定着液の pH は3.0以上で用いられるが、一般には4.5~10で使用され、望ましくは5~9.5で使用され、最も好ましくは6~9である。

漂白定着液に使用される漂白剤として上記漂白処理工程に記載した有機酸の金属錯塩を挙げることができ、好ましい化合物及び処理液における濃度も上記漂白処理工程における同じである。

漂白定着液には前記の如き漂白剤以外にハロゲン化銀定着剤を含有し、必要に応じて保恒剤として亜硫酸塩を含有する組成の液が適用される。ま

た、エチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)錯塩漂白剤と前記のハロゲン化銀定着剤の他の臭化アンモニウムの如きハロゲン化物を少量添加した組成からなる漂白定着液、あるいは逆に臭化アンモニウムの如きハロゲン化物を多量に添加した組成からなる漂白定着液、さらにはエチレンジアミン四酢酸鉄(Ⅲ)錯塩漂白剤と多量の臭化アンモニウムの如きハロゲン化物との組み合わせからなる組成の特殊な漂白定着液等も用いる事ができる。前記ハロゲン化物としては、臭化アンモニウムの他に塩化水素酸、臭化水素酸、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、沃化ナトリウム、沃化カリウム、沃化アンモニウム等も使用することができる。

漂白定着液に含有させることができるハロゲン化銀定着剤として上記定着処理工程に記載した定着剤を挙げることができる。定着剤の濃度及び漂白定着液に含有させることができる pH 緩衝剤、その他の添加剤については上記定着処理工程におけると同じである。

カラードカプラー (CM-2)	0.05
高沸点有機溶媒 (Oil-1)	0.20
ゼラチン	1.5
第2層：中間層 (I. L. - 1)	
UV吸収剤 (UV-1)	0.01
高沸点有機溶媒 (Oil-1)	0.01
ゼラチン	1.5
第3層：低感度赤感性乳剤層 (RL)	
沃臭化銀乳剤 (Em-1)	1.0
沃臭化銀乳剤 (Em-2)	0.5
増感色素 (S-1)	$2.5 \times 10^{-4}$
	(モル/銀 1 モル)
増感色素 (S-2)	$2.5 \times 10^{-4}$
	(モル/銀 1 モル)
増感色素 (S-3)	$0.5 \times 10^{-4}$
	(モル/銀 1 モル)
シアンカプラー (A-1)	0.8
シアンカプラー (A-2)	0.2
カラードシアンカプラー (CC-1)	0.05

漂白定着液の pH は 4.0 以上で用いられるが、一般には 5.0 ~ 9.5 で使用され、望ましくは 6.0 ~ 8.5 で使用され、最も好ましくは 6.5 ~ 8.5 である。

#### [実施例]

以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

以下の全ての実施例において、ハロゲン化銀写真感光材料中の添加量は特に記載のない限り 1 g 当りのグラム数を示す。また、ハロゲン化銀とコロイド銀は銀に換算して示した。

#### 実施例 1

トリアセチルセルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を順次支持体側から形成して、多層カラー写真要素試料 1 を作製した。

#### 試料-1 (比較)

##### 第1層：ハレーション防止層 (HC-1)

黒色コロイド銀	0.20
UV吸収剤 (UV-1)	0.20
カラードカプラー (CC-1)	0.05

##### 第4層：高感度赤感性乳剤層 (RH)

沃臭化銀乳剤 (Em-3)	2.0
増感色素 (S-1)	$2.0 \times 10^{-4}$
	(モル/銀 1 モル)
増感色素 (S-2)	$2.0 \times 10^{-4}$
	(モル/銀 1 モル)
増感色素 (S-3)	$0.1 \times 10^{-4}$
	(モル/銀 1 モル)

シアンカプラー (A-3)	0.25
カラードシアンカプラー (CC-1)	0.015

DIR化合物 (D-2)	0.05
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.5
ゼラチン	1.5

##### 第5層：中間層 (I. L. - 2)

ゼラチン	0.5
------	-----

##### 第6層：低感度緑感性乳剤層 (GL)

沃臭化銀乳剤 (E <sub>m</sub> - 1)	1.0	(モル/銀 1 モル)		
増感色素 (S - 4)	$5 \times 10^{-4}$	(モル/銀 1 モル)	増感色素 (S - 8)	$0.5 \times 10^{-4}$
				(モル/銀 1 モル)
増感色素 (S - 5)	$1 \times 10^{-4}$	(モル/銀 1 モル)	マゼンタカプラー (M - 2)	0.05
マゼンタカプラー (M - 1)	0.4		マゼンタカプラー (M - 3)	0.15
カラードマゼンタカプラー (CM - 1)	0.05		カラードマゼンタカプラー (CM - 2)	0.05
D I R 化合物 (D - 3)	0.015		D I R 化合物 (D - 3)	0.01
D I R 化合物 (D - 4)	0.020		高沸点溶媒 (Oil - 3)	0.5
高沸点溶媒 (Oil - 2)	0.5		ゼラチン	1.0
ゼラチン	1.0		第9層: イエローフィルター層 (Y C)	
第7層: 中間層 (I. L. - 3)			黄色コロイド銀	0.1
ゼラチン	0.8		色汚染防止剤 (SC - 1)	0.1
高沸点溶媒 (Oil - 1)	0.2		高沸点有機溶媒 (Oil - 3)	0.1
第8層: 高感度緑感性乳剤層 (G H)			ゼラチン	0.8
沃臭化銀乳剤 (E <sub>m</sub> - 3)	1.3		第10層: 低感度青感性乳剤層 (B L)	
増感色素 (S - 6)	$1.5 \times 10^{-4}$	(モル/銀 1 モル)	沃臭化銀乳剤 (E <sub>m</sub> - 1)	0.25
増感色素 (S - 7)	$2.5 \times 10^{-4}$	(モル/銀 1 モル)	沃臭化銀乳剤 (E <sub>m</sub> - 2)	0.25
			増感色素 (S - 10)	$7 \times 10^{-4}$
				(モル/銀 1 モル)
イエローカプラー (Y - 1)	0.5		UV 吸収剤 (UV - 2)	0.05
イエローカプラー (Y - 2)	0.1		高沸点溶媒 (Oil - 1)	0.1
D I R 化合物 (D - 2)	0.01		高沸点溶媒 (Oil - 4)	0.1
高沸点溶媒 (Oil - 3)	0.15		ホルマリンスカベンジャー (HS - 1)	0.5
ゼラチン	1.0		ホルマリンスカベンジャー (HS - 2)	
第11層: 高感度青感性乳剤層 (B H)			ゼラチン	1.0
沃臭化銀乳剤 (E <sub>m</sub> - 4)	0.50		第13層: 第2保護層 (PRO - 2)	
沃臭化銀乳剤 (E <sub>m</sub> - 1)	0.20		界面活性剤 (Su - 1)	0.005
増感色素 (S - 9)	$1 \times 10^{-4}$	(モル/銀 1 モル)	アルカリ可溶性のマト化剤	0.10
増感色素 (S - 10)	$3 \times 10^{-4}$	(モル/銀 1 モル)	(平均粒径 $2 \mu m$ )	
イエローカプラー (Y - 1)	0.30		シアン染料 (A I C - 1)	0.005
イエローカプラー (Y - 2)	0.05		マゼンタ染料 (A I M - 1)	0.01
高沸点溶媒 (Oil - 3)	0.07		スベリ剤 (WAX - 1)	0.04
ゼラチン	1.1		ゼラチン	0.6
第12層: 第1保護層 (PRO - 1)			尚各層には上記組成物の他に塗布助剤 Su - 2、	
微粒子沃臭化銀乳剤	0.4		分散助剤 Su - 3、硬膜剤 H - 1 および H - 2、	
(平均粒径 $0.08 \mu$ , Ag I 2モル%)			防腐剤 DI - 1、安定剤 Stab - 1、カブリ防止	
UV 吸収剤 (UV - 1)	0.10		剤 AF - 1、AF - 2 を添加した。	

E m - 1

平均粒径 0.46  $\mu\text{m}$  , 平均沃化銀含有率  
7.5% , 単分散性の沃臭化銀乳剤

E m - 2

平均粒径 0.32  $\mu\text{m}$  , 平均沃化銀含有率  
2.0% , 単分散性の沃臭化銀乳剤

E m - 3

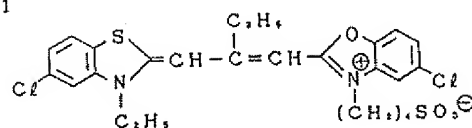
平均粒径 0.78  $\mu\text{m}$  , 平均沃化銀含有率  
6.0% , 単分散性の沃臭化銀乳剤

E m - 4

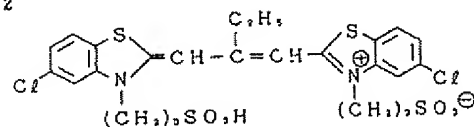
平均粒径 0.95  $\mu\text{m}$  , 平均沃化銀含有率  
8.0% , 単分散性の表面低沃化銀含有型  
乳剤

以下余白

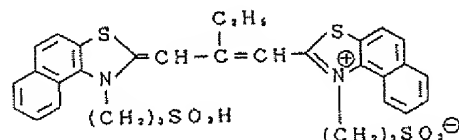
S - 1



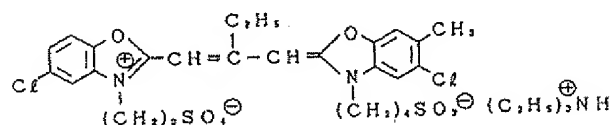
S - 2



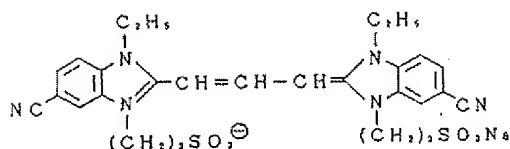
S - 3



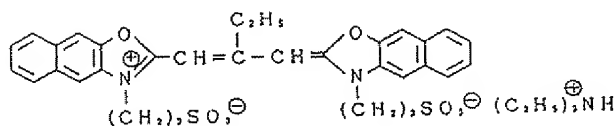
S - 4



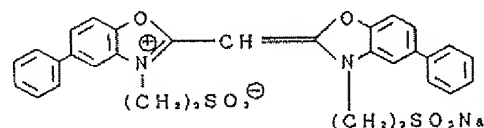
S - 5



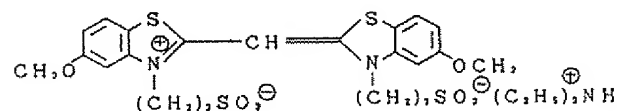
S - 6



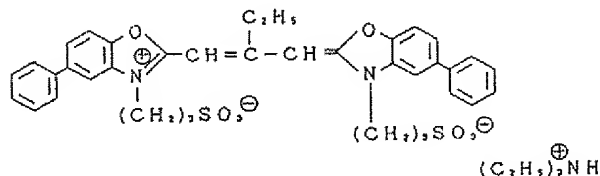
S - 9



S - 10

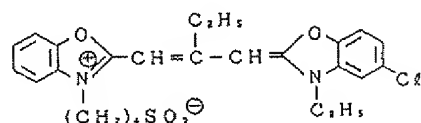


S - 7

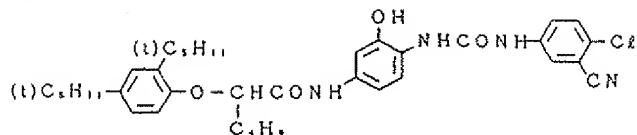


以下余白

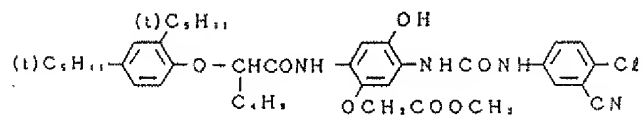
S - 8



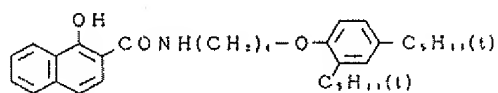
比較カブラーA-1



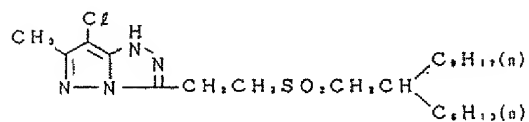
比較カブラーA-2



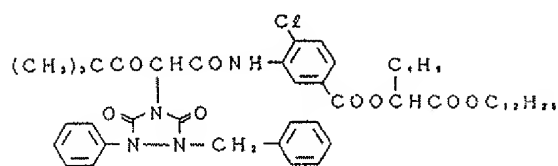
比較カブラーA-3



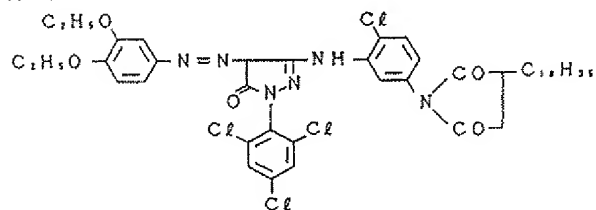
M-1



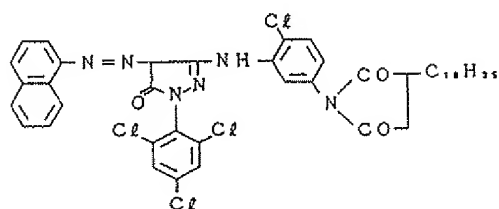
Y-2



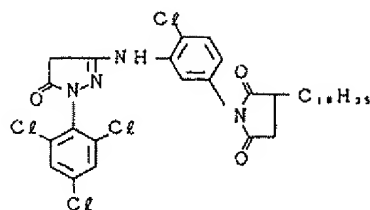
CM-1



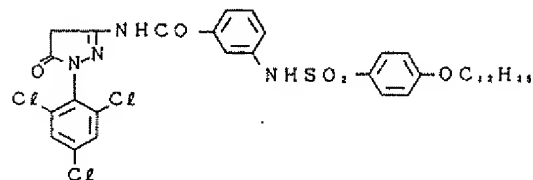
CM-2



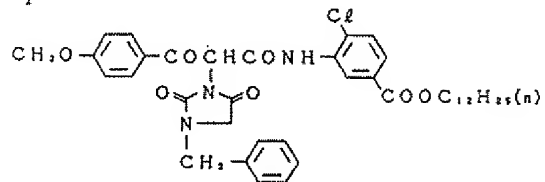
M-2



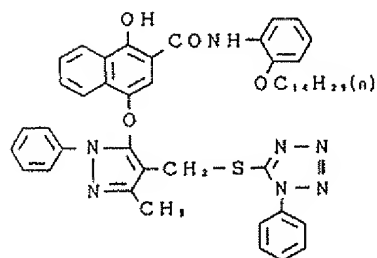
M-3



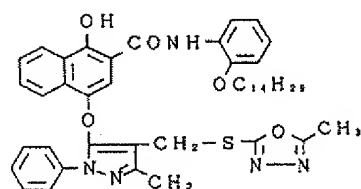
Y-1



D-1

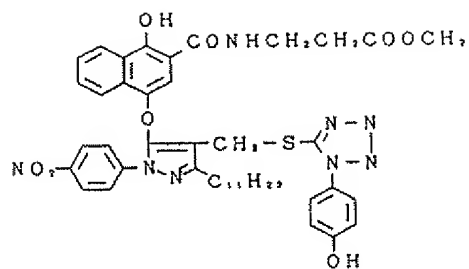


D-2

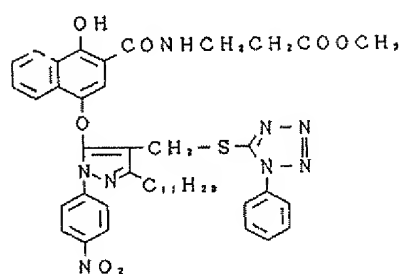


以下余白

D-3

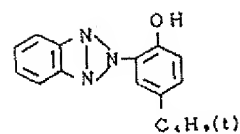


D-4

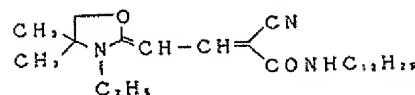


以下余白

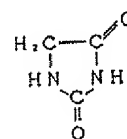
UV-1



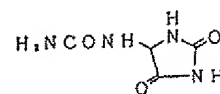
UV-2



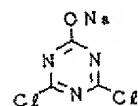
HS-1



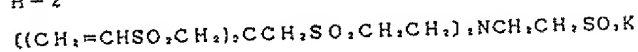
HS-2



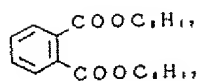
H-1



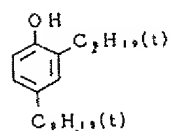
H-2



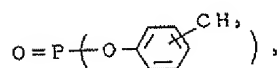
oil-1



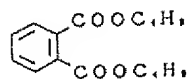
oil-2



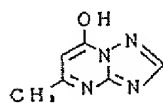
oil-3



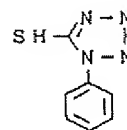
oil-4



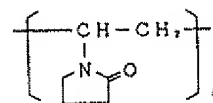
Stab-1



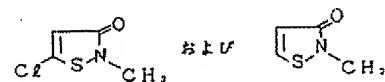
AF-1



AF-2



DI-1



WAX-1

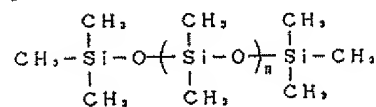




表-1 (続き)

試料	第3層				第4層			
	シアノカブラー		シアノカブラー		シアノカブラー		シアノカブラー	
	化合物	添加量	化合物	添加量	化合物	添加量	化合物	添加量
14	I-28	0.8	II-17	0.2	I-28	0.18	II-17	0.015
15	I-29	0.8	II-17	0.2	I-29	0.18	II-17	0.015
16	I-34	0.8	II-17	0.2	I-34	0.18	II-17	0.015
17	I-6	0.07	II-1	0.10	I-6	0.20	II-1	0.02
18	I-6	0.07	II-6	0.10	I-6	0.20	II-6	0.02
19	I-8	0.07	II-1	0.10	I-8	0.20	II-1	0.02
20	I-8	0.07	II-6	0.10	I-8	0.20	II-6	0.02
21	I-13	0.07	II-1	0.10	I-13	0.20	II-1	0.02
22	I-13	0.07	II-6	0.10	I-13	0.20	II-6	0.02
23	I-15	0.07	II-1	0.10	I-15	0.20	II-1	0.02
24	I-15	0.07	II-6	0.10	I-15	0.20	II-6	0.02
25	A-1	1.0	II-17	0.08	I-6	0.18	II-17	0.015

臭化ナトリウム 1.3 g  
 ニトリロトリ酢酸・3ナトリウム塩  
 (1水塩) 2.5 g  
 水酸化カリウム 1.0 g  
 水を加えて1ℓとする。

## 〔漂白液〕

エチレンジアミン四酢酸鉄  
 アンモニウム塩 100.0 g  
 エチレンジアミン四酢酸 2  
 アンモニウム塩 10.0 g  
 臭化アンモニウム 150.0 g  
 氷酢酸 10.0 ml  
 水を加えて1ℓとし、アンモニア水を用いて  
 pH = 6.0に調整する。

## 〔定着液〕

チオ硫酸アンモニウム 175.0 g  
 無水亜硫酸ナトリウム 8.5 g  
 メタ亜硫酸ナトリウム 2.3 g  
 水を加えて1ℓとし、酢酸を用いて pH = 6.0  
 に調整する。

このようにして作成した各試料 No. 1 ~ 25 の  
 それぞれを、白色光を用いてウエッジ露光したの  
 ち、下記現象処理を行った。

## 処理工程 (38℃)

発色現象 3分15秒  
 漂白 6分30秒  
 水洗 3分15秒  
 定着 6分30秒  
 水洗 3分15秒  
 安定化 1分30秒  
 乾燥

各処理工程において使用した処理液組成は下記  
 の通りである。

## 〔発色現象液〕

4-アミノ-3-メチル-N-エチル  
 -N-(β-ヒドロキシエチル)-  
 アニリン・硫酸塩 4.75g  
 無水亜硫酸ナトリウム 4.25g  
 ヒドロキシルアミン・1/2硫酸塩 2.0 g  
 無水炭酸カリウム 37.5 g

## 〔安定液〕

ホルマリン (37%水溶液) 1.5 ml  
 コニダックス (コニカ製) 7.5 ml  
 水を加えて1ℓとする。

得られた各試料についてそれぞれ、赤色光 (W)  
 を用いて、RMSを測定した。その結果を表-2  
 に示す。

RMS値は最小濃度 + 0.3及び + 0.6の濃度を  
 開口走査面積 250μ㎡のマイクロデンシトメー  
 ターで走査した時に生じる濃度値の変動の標準偏差  
 を試料1を100とする相対値で表わした。

以下余白



表-2

試料No.	R M S	
	最小濃度 + 0.3	最小濃度 + 0.6
1 (比較)	100	100
2 (比較)	95	95
3 (比較)	102	102
4 (本発明)	84	82
5 (本発明)	86	85
6 (本発明)	87	86
7 (本発明)	88	87
8 (本発明)	87	86
9 (本発明)	88	87
10 (本発明)	89	88
11 (本発明)	88	87
12 (本発明)	89	88
13 (本発明)	85	84
14 (本発明)	87	89
15 (本発明)	85	83
16 (本発明)	88	90
17 (本発明)	88	88
18 (本発明)	89	88
19 (本発明)	88	89
20 (本発明)	89	88
21 (本発明)	88	90
22 (本発明)	88	89
23 (本発明)	89	89
24 (本発明)	89	88
25 (本発明)	90	91

められ、試料4に比べ更に5%の改良が認められた。

#### E<sub>M</sub>-5

平均粒径 0.46  $\mu\text{m}$  , 平均沃化銀含有率  
7.5モル% , 分布の広さ 14% , コア 25  
モル% , シェル 0.5モル% のコア/シェル  
型沃臭化銀乳剤

#### E<sub>M</sub>-6

平均粒径 0.32  $\mu\text{m}$  , 平均沃化銀含有率  
4.0モル% , 分布の広さ 13% , コア 30  
モル% , シェル 0モル% のコア/シェル型  
沃臭化銀乳剤

#### E<sub>M</sub>-7

平均粒径 0.80  $\mu\text{m}$  , 平均沃化銀含有率  
6.0モル% , 分布の広さ 14% , コア 20  
モル% , シェル 2モル% のコア/シェル型  
沃臭化銀乳剤

#### [実施例4]

実施例1の試料4において、乳剤E<sub>M</sub>-3を下  
記の乳剤E<sub>M</sub>-8に替えた以外は試料4と同様に

表-2の結果より、本発明によりシアン面像の  
粒状性が改良されているのは明らかである。

又、試料4の化合物I-6の代わりにI-1,  
I-10, I-15, I-20, I-26, I-  
31, I-32, I-37を用いて試料26~  
33を作製し、評価したところ、本発明の効果が  
認められた。

#### [実施例2]

実施例1の試料4において、第3層及び第4層  
に用いた高沸点有機溶媒Oil-1をOil-2,  
Oil-3, Oil-4にそれぞれかえた以外は同様  
にして試料34~36を作成し、実施例1と同様  
な評価を行なったところ、本発明の効果が得られ  
た。

#### [実施例3]

実施例1の試料4において、乳剤E<sub>M</sub>-1,  
E<sub>M</sub>-2, E<sub>M</sub>-3を下記の乳剤E<sub>M</sub>-5, E<sub>M</sub>-  
6, E<sub>M</sub>-7にそれぞれかえた以外は試料4と  
同様にして試料37を作成し、実施例1と同様な  
評価を行なったところ、本発明の効果がさらに高

して試料No.38を作成した。

#### E<sub>M</sub>-8

平均粒径 1.48  $\mu\text{m}$  , 平均沃化銀含有率  
6.0% , 粒径/粒子の厚さの平均値 10.0  
であり外縁相の沃化銀含有率が 0.5%で  
ある、平板状ハロゲン化銀粒子から成る。

試料No.38に実施例1と同様の評価を行った  
ところ、本発明の改良効果が認められた。

#### [実施例5]

実施例1の試料4において、ハロゲン化銀乳剤  
E<sub>M</sub>-1~E<sub>M</sub>-3すべての平均沃化銀含有率を  
5.0又は 3.0にかえた以外は試料4と同様に  
して試料No.39及び40を作成した。

この試料No.39及び40のそれぞれに実施例  
1と同様の評価を行ったところ、本発明の改良効  
果が認められた。

#### [実施例6]

実施例1の試料No.4において、ハロゲン化銀  
乳剤E<sub>M</sub>-1~E<sub>M</sub>-4の平均粒径をそれぞれ  
0.5, 0.8, 1.8, 2.0  $\mu\text{m}$  とした以外は試料

No. 4と同様にして試料No. 4 1を作成した。

この試料No. 4 1に実施例1と同様の評価を行ったところ、本発明の改良効果が認められた。

〔実施例7〕

実施例1の試料No. 4において、各層のゼラチン量を変化させることにより、乾燥膜厚をそれぞれ15又は13 $\mu$ mに低減した以外は試料No. 4と同様にして試料No. 4 2及び4 3を作成した。

この試料No. 4 2及び4 3のそれぞれに実施例1と同様の評価を行ったところ、本発明の改良効果が認められた。

〔実施例8〕

実施例1の試料No. 1及び4において、各層のハロゲン化銀乳剤の量を変化させ、全乳剤層中の感光性ハロゲン化銀乳剤の量を3.5 g/㎡に低減した以外はそれぞれ試料No. 1及び4と同様にして試料No. 4 4及び4 5を作成した。

この試料No. 4 4及び4 5のそれぞれを実施例1と同様の評価を行ったところ、本発明の試料4 5は比較試料4 4に比べ明らかな粒状改良が認められた。

- 第2層 中間層
- 第3層 低感度赤感乳剤層
- 第4層 中間層
- 第5層 低感度緑感乳剤層
- 第6層 中間層
- 第7層 低感度青感乳剤層
- 第8層 中間層
- 第9層 高感度赤感乳剤層
- 第10層 中間層
- 第11層 高感度緑感乳剤層
- 第12層 中間層
- 第13層 高感度青感乳剤層
- 第14層 第1保護層
- 第15層 第2保護層

なお、試料No. 5 0及び5 1の各試料の各層にはそれぞれ試料No. 1及び4で用いたものと同一組成の層を用いた。

すなわち試料No. 5 0及び5 1の第3層、第5層、第7層、第9層、第11層、第13層はそれぞれ試料No. 1及び4の第3層、第6層、第10層

められた。

〔実施例9〕

実施例1の試料No. 4において、包装時の相対湿度をそれぞれ50および40%とし3ヶ月保存した試料No. 4 6及び4 7を作成した。

この試料No. 4 6及び4 7のそれぞれに実施例1と同様の評価を行ったところ、本発明の効果が得られた。

〔実施例10〕

実施例1の試料No. 4において、使用する硬膜剤の量を変化させ現像膜厚の膨潤度をそれぞれ220および250%とした試料No. 4 8及び4 9を作成した。

この試料No. 4 8及び4 9のそれぞれに実施例1と同様の評価を行ったところ、本発明の効果が認められた。

〔実施例11〕

支持体より順次以下の層を塗設し、試料No. 5 0及び5 1を作成した。

第1層 ハレーション防止層

層、第4層、第8層、第11層と同じ構成成分からなるものである。

また、試料5 0及び5 1のハレーション防止層、第1保護層、第2保護層は試料No. 1及び4とそれぞれ同一の構成成分からなる。

この試料No. 5 0及び5 1のそれぞれに実施例1と同様な露光現像処理を行ない同様に評価したところ、本発明の試料5 1は比較試料5 0に比べ、本発明の粒状改良効果が認められた。

特許出願人 コニカ株式会社

代理人 弁理士 市之瀬 富夫



手続補正書 (自発)

平成元年7月13日

特許庁長官 吉田 文毅殿



1. 事件の表示

昭和63年特許願 第173433号

2. 発明の名称

新規なカプラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名称 (127) コニカ株式会社

代表取締役 井手 恵生

4. 代理人 〒102

住所 東京都千代田区九段北4丁目1番1号

九段一口坂ビル電話263-9524

ファクシミリ263-9526

氏名 (7814) 弁理士 市之瀬 富夫



5. 補正の対象

明細書の「3. 発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

明細書82頁 3行目乃至6行目「本発明において、  
...0.2乃至0.6 $\mu$ mである。」の記載を「本発明において、  
粒径/粒子の厚さの平均値が5未満の場合、ハロ  
ゲン化銀粒子の平均粒径は0.1~10 $\mu$ m、好ましくは  
0.2~5 $\mu$ m、特に好ましくは0.3~3 $\mu$ mである。」と  
訂正する。

以 上

